UEBER DIE

RELATIVE PERMEABILITÄT VERSCHIEDENER DIAPHRAGMEN

UND DEREN VERWENDBARKEIT ALS DIALYTISCHE SCHEIDEWÄNDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT ZU ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

ALOIS ZOTT

AUS AUGSBURG.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0005

Bis jetzt galt nach Graham's[1]) Autorität als ausgemacht, dass käufliches, dünnes Pergamentpapier das zweckmässigste Material für einen Dialysator sei. Die folgenden Versuche, unternommen auf Anregung meines hochgeschätzten Lehrers, Hrn. Prof. von Beetz, bezweckten in erster Linie, verschiedene Stoffe auf ihre relative Brauchbarkeit als dialytische Scheidewände zu untersuchen.

Litteratur.

Vergleichende Daten über die Brauchbarkeit einzelner Stoffe zur dialytischen Trennung ergaben sich nur wenige, trotzdem natürlich auch einschlägiges Material aus osmotischen Untersuchungen mit in Betracht gezogen wurde. Die frühesten mir bekannt gewordenen, hierher gehörigen Versuche sind veröffentlicht von Cloetta[2]), der ein Gemisch von Kochsalz und Glaubersalz durch Schweinsblase und Herzbeutel diffundiren liess und zu dem Schlusse kam: „Die Versuche zeigen, dass die Membranen in der That ein Vermögen besitzen, das die alten Aerzte mit dem Namen des „Wahlvermögens bezeichnen; denn das Kochsalz drückt bei der Imbibition das Glaubersalz herunter, ohne sein eigenes Aufnahmeverhältniss zu ändern. Umfassender, aber mit geringer experimenteller Sorgfalt angestellt, sind die Versuche von A. Morin[3]), der durch Kuhplacenta, Darmstücke, Goldschlägerhäutchen und Tongefässe als Diaphragmen, Eiweiss,

1) Graham, Lieb. Ann. **121.** p. 7. 1862.

2) Cloetta, Zürich. Inauguraldissert. 1851.

3) A. Morin, Mém. d. l. Soc. d. Phys. et d'hist. nat. de Génève. **13.** p. 250—278. 1852.

Gummi, Zucker und Milch theils einzeln, theils im Gemische diffundiren liess und als merkwürdiges Ergebniss der letzteren Versuchsanordnung u. a. über seine Diaphragmen bemerkt: „Sie schlossen die Gelatine aus und stiessen den Gummi zurück, liessen aber den Zucker hindurchgehen, wie wenn sie die Eigenschaft hätten, zwischen den ihnen in der Lösung dargebotenen Substanzen zu wählen.“

Dann machte 1855 Dubrunfaut die Beobachtung, dass gelöste Substanzen durch Diffusion getrennt werden können. Obwohl nun hier bereits unverkennbar von dialytischen Vorgängen die Rede ist, so war es doch Graham[1]) vorbehalten, auf diesen Gebieten bahnbrechend vorzugehen. Er schuf den Namen Dialyse, sowie den Dialysator aus Pergamentpapier und zeigte dessen Verwendbarkeit durch so vielfach variirte Versuche, dass keine spätere einschlägige Publication auch nur annähernd mehr die Bedeutung dieser grundlegenden, epochemachenden Arbeit erreichte.

E. Guignet[2]) ersetzte das Pergamentpapier behufs dialytischer Scheidung durch eine porröse Thonzelle und empfiehlt letztere besonders für solche Lösungen, welche organische Häute zerstören würden. Hugzinger[3]) beschreibt einen Dialysator, der nur aus Pergamentpapier besteht und mittelst Chromgelatine (erhalten durch Zufügung von 3 — 5 Proc. Kaliumchromat zu einer 15procentigen Gelatinelösung) zu rechteckigen Düten verklebt wird.

Botkin[4]) verwandte mit Eiweiss geschlossene Glascylinder. A. Heinsius[5]) stellte einen Dialysator her, indem er ein viereckiges Päckchen aus Pergamentpapier um einen viereckigen Rahmen aus Glasstäben befestigte.

Reveille[6]), sowie B. C. Woodcock[7]) benutzten Gelatine als Dialysator, indem ein Würfel davon, in das Lösungsge-

1) Graham, Phil. Trans. 1861. p. 183; Lieb. Ann. **121.** p. 1—79. 1862.

2) E. Guignet, Compt. rend. **55.** p. 740 — 742. 1862. Zeitschr. f. Chem. p. 723—725. 1862.

3) Hugzinger, Naturforscher. **11.** 1877.

4) Botkin, Virchow's Archiv. **20.** p. 26—42. 1860.

5) A. Heinsius, Ber. d. Chem. Ges. **12.** p. 1675. 1879.

6) Reveille, Compt. rend. **60.** p. 453. 1865.

7) B. C. Woodcock, Chem. News. (5) **50.** p. 79 u. 80. 1882.

misch gebracht, die leichter diffundirenden Stoffe in sich aufnahm. Ausserdem wurden fast alle Versuche über Dialyse mit über Holz- oder Kautschukreife gespanntem Pergamentpapier angestellt, welcher Stoff somit seit Graham fast ausschliesslich als Diaphragma benutzt wurde. Zu osmotischen Untersuchungen wurden anfangs nur thierische Membranen (wie Blasen, Herzbeutel u. s. w.) verwendet, und auch gegenwärtig bedienen sich noch Forscher derselben, so in neuester Zeit Enklaar[1]), der Hasen- und Kaninchenblasen benutzte. Graham[2]) versuchte ausserdem thierischen Schleim, Pergamentpapier und Thonzellen, ferner Gyps, Kohle und gegerbtes Leder. W. Schumacher[3]) verwandte Scheidewände aus Collodium und Baranetzky[4]), solche aus Pryoxilin und Celluose; Wiebel[5]) untersuchte ferner die dialytischen Eigenschaften von Thon und Bimssteinplatten verschiedener Stärke.

Traube[6]) entdeckte die Niederschlagsmembranen und eröffnete damit ein ganz neues Gebiet osmotischer Untersuchungen, während Pfeffer[7]) solche Niederschlagsmembranen auf Thonzellen auflagerte und damit hochinteressante Resultate erzielte. Doch sind diese Niederschlagsmembranen, trotz ihres unvergleichlichen Vorzuges absoluter Homogenität[8]), wenigstens für praktische Dialyse, im Sinne Graham's nicht wohl zu verwenden, weil bei ihnen, da sie nicht nur dünner, sondern auch weit dichter sind, als andere gebräuchliche Scheidewände, die Erscheinungen der Endosmose zwar in sehr gesteigertem Grade, die der Permeabilität aber nur be-

1) Enklaar, Chem. Centralbl. **14.** p. 100—105. 1883.

2) Graham, Phil. Trans. 1854. p. 177—228; Ann. de chim. et de phys. (5) **50.** p. 1. 1855.

3) W. Schuhmacher, Pogg. Ann. **110.** p. 337—370. 1860.

4) Baranetzky, Pogg. Ann. **147.** p, 195—245. 1872.

5) Wiebel, Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaften, herausgegeben vom naturwissenschaftl. Vereine in Hamburg. (2) **7.** p. 65 bis 178. 1883.

6) Traube, Reichert-Du Bois Reymond's Archiv für Anatomie. 1867. p. 87—152.

7) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

8) Traube l. c. p. 103.

deutend geschwächt und für je verschiedene Membranbildner durchaus verschieden auftreten.

Ein Diaphragma soll, um den Anforderungen an die Scheidewand eines Dialysators zu entsprechen, unschwer zu beschaffen, möglichst homogen, für Wasser bei mässigem Drucke mechanisch undurchdringbar, für Salze und krystallisirende Körper überhaupt, aber leicht permeabel sein; lässt es sich dann noch mühelos wasserdicht an dem Dialysator befestigen, und bleibt es auch bei längerem Gebrauche straff gespannt, so ist damit wohl allen Anforderungen entsprechend genügt. Ueber die relative Permeabilität der verschiedenen Diaphragmen finden sich nur ganz wenige Angaben. So bei Graham[1]) für Pergamentpapier und thierischen Schleim das Verhältniss 3:2; bei Baranetzky[2]) für Pergamentpapier, Blase, Celluose und Pyroxilin die Verhältnisszahlen 26,985 : 27,934 : 23,85 : 38,9 bei J. Brunhes[3]) für 4 — 6 cm dicke Sandschichten, schwefelsauren Baryt und geglühtes Porcellan, die Zahlen:

1 : 0,000 165 : 0,000 010 21.

Ich beschloss deshalb zunächst dieselbe Lösung durch verschiedene Membrane und poröse Platten unter gleichen äusseren Umständen diffundiren zu lassen, um so die relative Permeabilität derselben kennen zu lernen.

Beschreibung der Apparate.

Meine Versuche erstreckten sich anfangs auf Marmor und Sandstein, Thonzellen, Ahorn und Fichtenholz, Kork, Kohle, Kautschuk, Asbest, Papiermaché, dünnes und starkes Pergamentpapier, Schweinsblase und Goldschlägerhäutchen.

Marmor, Sandstein und Kohle verwandte ich in Gestalt von 6, 12 und 12 mm dicken und 15, 12 und 12 cm im Durchmesser haltenden kreisrunden Platten, die mit einem Kautschukreif wasserdicht umspannt waren, dessen Ränder oben etwa 2 cm vorstanden, um die Flüssigkeit aufgiessen zu

1) Graham, Lieb. Ann. **121.** p. 34. 35. 1862.

2) Baranetzky, l. c. p. 222.

3) J. Brunhes, Récherches expérimentales sur le passage de liquides par Brunhes. Toulouse 1881. p. 138.

können. Flächeninhalt der Scheidewand 176,7 und 113,09 qcm. Die Thoncylinder (gewöhnliche Zellen eines Groveelementes) hatten einen inneren Durchmesser von 3,03 cm; eine Wandstärke von $1^1/_2 - 1^1/_4$ mm und bei einem Flüssigkeitsinhalt von 30 ccm eine wirksame Diffusionsfläche von 46,486 qcm.

Kautschukmembrane spannte ich einfach über Holzreifen, während Ahorn und Fichtenholz aus massiven, 14 cm im Durchmesser haltenden Cylindern bis auf 4 mm Bodenstärke ausgedreht wurden, und rings ein etwa 1 cm starker und 2 cm hoher Rand stehen blieb, der die Gefässwand bildete. Flächeninhalt der Scheidewand 113 qcm. Kork wurde behufs möglichster Vermeidung zufälliger Porosität in zwei je 2 mm dicken Platten aufeinander gelegt und dann in vorerwähnte Holzgefässe, von deren Boden nur 1 cm breiter Rand belassen worden war, mittelst Siegellack eingekittet.

Gegerbtes Rindsleder wurde in Scheiben von 2 mm Stärke, Asbest in solchen von 0,75 und 1,5 mm Stärke (Gewicht des Quadratmeters 625 und 1140 g), Papiermaché in eigens zu diesem Zwecke hergestellten Platten von 2 und 4 mm Stärke verwendet.

Alle diese Diaphragmen wurden zwischen zwei mit kreisrunden Ausschnitten versehene Glasscheiben gekittet und um den Rand ein nach oben und unten übergreifender Kautschukstreifen befestigt; auf die obere Glasscheibe kittete ich dann, als Aufnahmegefäss der Flüssigkeit, ein Präparatenglas, das abgesprengt und geschliffen worden war und mit seiner unteren Oeffnung 8 cm genau auf den Ausschnitt der Glasscheiben passte. Ein schmaler, starker Gummistreifen um das Ganze geschlungen, gab bequeme Handhabe und Aufhängevorrichtung, während drei kleine Pflöckchen aus hartem Holze, unter die vorspringende Glasscheibe gelegt, ein zu tiefes Herabsinken des Gefässes hinderten. Pergamentpapier, Schweinsblase und Goldschlägerhäutchen endlich spannte ich in hergebrachter Weise über ebenerwähnte abgesprengte Präparatengläser; wurde die Glaswand erst mit verdünntem Schellackfirniss bestrichen und die Membran dann mit feinem starken Zwirn aufgebunden, so war absolut wasserdichter Verschluss hergestellt. Flächeninhalt der Scheidewand 50,26 qcm. Das dünnere Pergamentpapier war, wenigstens was das Ge-

wicht betrifft, dem von Graham angewandten nahezu gleich, indem der Quadratmeter trocken (67,68 bei Graham[1]), 67 g wog, während vom stärkeren das Gewicht eines Quadratmeters 92 g betrug. Die Schweinsblase wurde durch längeres Liegen in Aether, der zuweilen erneuert wurde, vor dem Gebrauche entfettet und die glatte Seite nach innen aufgebunden. Die Goldschlägerhäutchen, die ich verwendete, waren von der Firma „Thos. Bernett & Son Manufacturers of Goldbeaters Skin London Turnville Street" und wogen einzeln bei einem Flächeninhalt von 169 qcm 0,4 g, also der Quadratmeter 23,7 g.

Versuchsanordnung.

Während Graham[1]) nur das Volumen der auf den Dialysator gebrachten Flüssigkeit angibt, das des äusseren Wassers aber, wenn es nur beträchtlich grösser war, sowie den Zeitpunkt der Erneuerung desselben nicht weiter berücksichtigte, schenkte ich auch letzteren zwei Factoren volle Beachtung; denn um vergleichbare Resultate zu erzielen, scheint mir dies unumgänglich nöthig. Befindet sich z. B. ClNa als einzelner Stoff oder in einem Lösungsgemisch auf dem Dialysator, so wird es nur solange weg diffundiren, bis die Flüssigkeit oben und unten gleichen Gehalt an NaCl besitzt; ist nun das Volumen des Wassers unten nur fünfmal so gross, als das der Lösung oben, so ist natürlich bis zu zu dem Momente des Ausgleiches viel weniger Salz weg diffundirt, als wenn es zehnmal so gross gewesen wäre. Und ebenso ist der Zeitpunkt der eventuellen Erneuerung der äusseren Flüssigkeit von hoher Bedeutung, weil ihre zunehmende Concentration den weiteren Uebergang des Salzes stetig verlangsamt, im Augenblick der Erneuerung aber, wieder die Anfangsbedingungen, nur mit einer entsprechend weniger concentrirten Lösung im Dialysator eintreten. Ich nahm deshalb fast bei allen meinen Versuchen das Volumen der äusseren Flüssigkeit gerade fünfmal so gross, als das der inneren, und zwar meist 200 zu 40 ccm, nur bei den Thongefässen aus Raumrücksichten 150 zu 30 ccm. Um die

1) Graham, l. c. p. 32.

Verdunstung nicht eigens in Rechnung ziehen zu müssen, wurden sämmtliche Dialysatoren in einer verzinkten Blechwanne aufgestellt, die mit Wasser gefüllt und mit einem Kautschukmantel bedeckt war, der am Rande der Wanne unterhalb des Wasserspiegels befestigt wurde. In diesem mit Wasserdampf gesättigten Raume betrug, wie angestellte Versuche ergaben, die Verdunstung einer Fläche von 400 qcm binnen acht Tagen noch nicht $^1/_4$ ccm, konnte also in den Versuchsgrenzen, in denen ich mich bewegte, als eliminirt angesehen werden. Die Temperatur war, da die Versuche im Keller des Polytechnicums angestellt wurden, sehr gleichmässig und schwankte nur zwischen 14 und 17° C.

Zu meinen Lösungen benutzte ich aus der Reihe der Krystalloide: HCl, NaCl, KCl, Harnstoff und Rohrzucker; aus der der Colloide: Gerbsäure, Gummi nnd Quittenschleim.

Waren NaCl und KCl allein in Lösung, so wurde ihre Menge nach der Liebig-Mohr'schen[1]) Titrirmethode mittelst $AgNO_3$ und chromsaurem Kali als Indicator bestimmt.

Harnstoff bestimmte ich ebenfalls auf volumetrischem Wege[2]) mittelst AgHgO und kohlensaurem Natron als Indicator. Der Gehalt an allen übrigen Stoffen wurde aus dem specifischen Gewichte ihrer Lösungen berechnet. Die diesbezüglichen Tabellen für NaCl, Harnstoff und Gummi entnahm ich einer Arbeit Dr. Willib. Schmidt's[3]); die Tabelle für Gerbsäure von Hammer[4]), für Rohrzucker von Brix[5]), für HCl von Kohlrausch[6]); für Quittenschleim entwarf ich mir selbst durch entsprechende Reihen von Pyknometerwägungen eine Tabelle. Schwieriger war die Bestimmung, wenn zwei Stoffe zusammen in Lösung waren. Es wurde dann die Menge des einen mittelst Titrirmethode bestimmt, und aus dem specifischen Gewicht der Gesammt-

1) Mohr, Titrirmethoden 1874. IV. Aufl. p. 384.

2) Mohr, l. c. p. 481.

3) W. Schmidt, Pogg. Ann. **183.** p. 263. 1859; **190.** (114) p. 337—392. 1861.

4) Fresenius, Anleitung z. quant. Anal. V. Aufl. p. 840.

5) Brix, Chem. pharm. Centralbl. 1855. p. 267.

6) Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Physik. 3. Aufl. p. 225.

lösung und der gefundenen Menge des einen das specifische Gewicht des zweiten in Lösung befindlichen Stoffes nach der von Dr. W. Schmidt[1]) gegebenen Formel:

$$s = 100 : \left(\frac{a}{s_1} + \frac{100 - a}{s_2}\right)$$

berechnet, wo s, s_1, s_2 die specifischen Gewichte des Lösungsgemisches und der einzelnen Lösungen sind, während a die Anzahl von Grammen bedeutet, mit welcher der eine Stoff auftritt, multiplicirt mit 10 oder 100. Zuerst wurde s durch Wägung ermittelt. Hierauf a auf volumetrischem Wege bestimmt und mittelst der Tabellen das dem gefundenen a entsprechende s_1 gesucht. Dann ergab sich:

$$s_2 = \frac{s\, s_1\, (100 - a)}{100\, s_1 - s\, a}$$

und aus dem so erhaltenen specifischen Gewichte mit Hülfe der benutzten Tabellen der Procentgehalt des zweiten Stoffes. War Gerbsäure mit einem Stoffe gemischt, der nicht wohl titrirt werden konnte, wie z. B. Zucker, so wurde sie nach der von Hammer[2]) angegebenen Methode mittelst thierischen Hautpulvers entfernt, und dann der in Lösung gebliebene Stoff nochmals durch specifische Gewichtsbestimmung ermittelt. Für die specifischen Gewichtsbestimmungen bediente ich mich theils der Mohr'schen Wage, theils, und das immer, wenn es sich um kleinere Zahlen handelte, des Pyknometers.

Versuche.

Um zunächst die relative Permeabilität der angegebenen Stoffe beurtheilen zu können, wurden erst sämmtliche Dialysatoren mit destillirtem Wasser so lange ausgelaugt, bis Proben mit $AgNO_3$ die völlige Abwesenheit von Cl ergaben. Dann wurden in dieselben 40, resp. 30 ccm 10procentiges NaCl gebracht, während sich aussen 200 resp. 150 ccm destillirtes Wasser befanden und nach entsprechenden Zeiten erst der Procentgehalt an NaCl, dann das Volumen sowohl der inneren als äusseren Flüssigkeit bestimmt und daraus die

1) W. Schmidt, Pogg. Ann. **114.** (190) p. 345. 1861.
2) Fresenius, l. c. p. 840.

innen und aussen befindliche Salzmenge berechnet. Zum Zwecke der Titrirung entnahm ich meistens 5 ccm der Lösung, bei sehr schwachen Lösungen natürlich entsprechend mehr bis zu 50 ccm. Meine Titrirflüssigkeit stellte ich so ein, dass 170 ccm $AgNO_3 = 1$ ccm Salz, also 1 ccm $AgNO_3 = 0{,}00588$ ccm Salz war. Alle Dialysatoren wurden in grösseren Glas- oder Porzellangefässen, in denen sich destillirtes Wasser befand, so aufgehängt oder gestellt, dass die innere und äussere Flüssigkeit auf gleichem Niveau standen.

(12 mm stark.) Sandstein 10 Proc. NaCl.

24 Stunden. Temp. 14° C.	innen	aussen	8.24 St. Temp. 14—15°.	innen	aussen
belegt	40	200		40	200
entnommen	40	200		40	200
Silberverbrauch für 5 ccm	81,5	0,7		63	4,05
Gesammtverbrauch . . .	652	28		504	180
am Ende d. Vers. ccm Salz	3,834	0,163		2,963	1,058

(6 mm stark). Marmor 10 Proc. NaCl.

24 Stunden. Temp. 14°.			8.24 St. Temp. 14—15°.		
belegt	40	200		40	200
entnommen	40	200		40	200
Silberverbrauch für 5 ccm	84	0,2		80,5	0,9
Gesammtverbrauch . . .	672	8		644	36
ccm Salz	3,952	0,047		3,786	0,211

(12 mm stark.) Kohle. 10 Proc. NaCl.

24 Stunden. Temp. 14°.			8.24 St. Temp. 14—15°.		
belegt	40	200		40	200
entnommen	40	200		40	200
Silberverbrauch für 5 ccm	81	0,6		50,4	7
Gesammtverbrauch . . .	652,8	24		403,2	280
ccm Salz	3,82	0,141		2,37	1,646

Es ist dies aus einer grösseren Anzahl Versuche mit Kohle die Reihe, bei welcher es mir am besten gelang, die innere und äussere Flüssigkeit auf genau gleichem Niveau zu erhalten, und wurde Kohle eben wegen dieser Schwierigkeit zu weiteren Versuchen überhaupt nicht mehr benutzt, da schon der geringste Ueberdruck ausreichte, um ein Durchsickern durch die Kohle als Filter herbeizuführen.

Temp. 14—15°. Kautschukmembran. 10 Proc. NaCl.

	4.24 Stunden.	8.24 Stunden.	16.24 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200	40 — 200
entnommen . .	40 — 200	40 — 200	40 — 200
Silberverbf. 5 ccm	84,5 — 0,15	83,2 — 0,375	81,2 — 0,72
Gesammtverbrauch	676 — 6	665,6 — 14	649,6 — 28,8
ccm Salz	3,974 — 0,035	3,913 — 0,08	3,818 — 0,167

(4 mm stark.) Ahornholz. 10 Proc. NaCl. Temp. 14—15°.

	24 Stunden.	48 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	40 — 200	40 — 200
Silberverbrauch für 5 ccm	82,6 — 0,5	78,5 — 1,2
Gesammtverbrauch . . .	660,8 — 20	628 — 40
ccm Salz	3,885 — 0,117	3,692 — 0,235
	4.24 Stunden.	8,24 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	41 — 199	42 — 198
Silberverbrauch für 5 ccm	71,7 — 2,3	65,8 — 4,2
Gesammtverbrauch . . .	587,9 — 91,5	552,7 — 126,3
ccm Salz	3,456 — 0,583	3,252 — 0,743

(4 mm st.) Fichtenholz. 10 Proc. NaCl. Temp. 14—15°.

	24 Stunden.	48 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	41 — 199	42 — 198
Silberverbrauch für 5 ccm	73,1 — 2	64,5 — 3,5
Gesammtverbrauch . . .	600,4 — 79,6	542 — 138,6
ccm Salz	3,53 — 0,476	3,186 — 0,713
	4.24 Stunden.	8.24 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	45 — 195	47 — 193
Silberverbrauch für 5 ccm	49,1 — 6,1	23,6 — 11,4
Gesammtverbrauch . . .	441,9 — 237,9	218 — 440
ccm Salz	2,599 — 1,399	1,304 — 2,587

Auch bei Fichtenholz war äusserste Sorgfalt auf die Vermeidung hydrostatischen Druckes zu richten und wurde deshalb nach einer grösseren Anzahl Versuche, von denen der obige den gelungensten Verlauf nahm, von weiterem Gebrauche dieses Diaphragmas abgesehen.

(2 mm stark.) Papiermaché. 10 Proc. NaCl.

24 Stunden. Temp. 14°.

belegt	40 — 200
entnommen	38 — 202
Silberverbrauch für 5 ccm .	58,7 — 5,5
Gesammtverbrauch . . .	446,1 — 222,2
	2,623 — 1,306

Papiermaché, wenigstens in den Formen, wie es mir zu Gebote stand, erwies sich für meine Zwecke als ganz unbrauchbar, indem verschiedene Versuche sehr unregelmässige Werthe ergaben, und bei längerer Versuchsdauer häufig Auflösung in eine breiartige Masse eintrat.

(0,75 mm stark.) Asbest. 10 Proc. NaCl. Temp. 14—15°.

	48 Stunden.	96 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	42 — 198	45 — 195
Silberverbrauch für 5 ccm	34,75 — 9,8	14,2 — 14,2
Gesammtverbrauch . . .	291,9 — 388,1	127,8 — 553,8
ccm Salz	1,717 — 2,281	0,747 — 3,255

(3 mm stark.) Kork. 10 Proc. Temp. 14—15°.

4.24 Stunden.

belegt	40 — 200
entnommen	42 — 198
Silberverbrauch für 5 ccm . .	43,3 — 6,85
Gesammtverbrauch	364 — 310,8
	2,14 — 1,827

Obwohl ich jedesmal zwei möglichst porenfreie Platten in einer Gesammtdicke von 3 mm aufeinander gelegt hatte, ergaben sich doch bei verschiedenen Versuchen so grosse Abweichungen, dass auch dieses Material bald als ungeeignet ausser Gebrauch gesetzt wurde. Das angeführte Resultat ist ein Mittelwerth mehrerer Messungen.

(2 mm stark.) Leder. 10 Proc. NaCl. Temp. 14—15°.

	24 Stunden.	48 Stunden.	4.24 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200	40 — 200
entnommen . .	42 — 198	42 — 198	43 — 197
Silberverb. f. 5 ccm	34,9 — 9,6	28,5 — 11,1	15,1 — 14,5
Gesammtverbr.	293,15 — 386,2	239,4 — 439,56	129,8 — 551,6
	1,723 — 2,270	1,406 — 2,582	0,761 — 3,243

($1^1/_2$ mm stark.) Thon α. 5 Proc. NaCl. Temp. 14—15°.

	24 Stunden.	48 Stunden.	96 Stunden.
belegt	80 — 150	30 — 150	30 — 150
entnommen . .	31 — 149	32 — 148	33 — 147
Silberverb. f. 5 ccm	30,5 — 2,2	22,05 — 3,9	15,4 — 5,2
Gesammtverbr. .	186,1 — 68,56	141,2 — 115,4	101,6 — 152,9
	1,094 — 0,402	0,836 — 0,666	0,597 — 0,900

($1^1/_4$ mm stark.) Thon β. 5 Proc. NaCl.

	24 Stunden.	48 Stunden.	96 Stunden.
belegt	30 — 150	30 — 150	30 — 150
entnommen . .	32 — 148	32,5 — 147,5	33 — 147
Silberverb. f. 5 ccm	25,1 — 3,2	17,5 — 4,8	10,4 — 6,4
Gesammtverbr. .	160,6 — 94,7	113,7 — 141,6	68,8 — 188,2
	0,944 — 0,556	0,668 — 0,832	0,403 — 1,105

Die Gefässe aus Thon β schienen auch, abgesehen von der geringeren Wandstärke, aus etwas poröserem Material zu bestehen, als die aus Thon α, weshalb sie bei sonst gleicher Brauchbarkeit später ausschliesslich verwendet wurden.

Temp. 14°. Schweinsblase. 5 Proc. NaCl.

	2 Stunden.	4 Stunden.	6 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200	40 — 200
entnommen . .	41 — 199	42 — 198	42 — 108
Silberverb. f. 5 ccm	17,9 — 5,1	9,75 — 6,5	7,8 — 6,9
Gesamtverbr. . .	147 —202,98	82 — 257,4	55,5 — 273,1
g	0,805 — 1,194	0,482 — 1,513	0,385 — 1,606

Temp. 14°. Pergamentpapier. 5 Proc. NaCl.

	2 Stunden.	4 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	43 — 197	43,5 — 196,5
Silberverbrauch für 5 ccm	20,5 — 4,15	13,8 — 5,6
Gesammtverbrauch . . .	176,3 — 163,5	120,1 — 220
g	1,037 — 0,961	0,705 — 1,293
	6 Stunden.	8 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	44,5 — 195,5	45 — 195
Silberverbrauch für 5 ccm	11,4 — 6,1	10,1 — 6,4
Gesammtverbrauch . . .	101,4 — 238,5	90,9 — 249,9
NaCl	0,596 — 1,401 g	0,534 — 1,468

Temp. 14°. Goldschlägerhäutchen. 5 Proc. NaCl.

	2 Stunden.	4 Stunden.	6 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200	40 — 200
entnommen . .	45 — 195	46 — 194	47 — 193
Silberverb. f. 5 ccm	13,2 — 5,7	8,45 — 6,74	7,1 — 7,1
Gesammtverbr .	118,8 — 222,3	78,04 - - 258,82	66,7 — 274
g	0,697 — 1,308	0,458 — 1,520	0,382 — 1,623

Hier war also in 6 Stunden schon vollständiger osmotischer Ausgleich eingetreten.

Ich gebe nun zunächst eine auf Grund vorliegender Versuche unter Berücksichtigung, resp. Reduction der verschiedenen Diaphragmenflächen und Durchgangszeiten berechnete Tabelle der relativen Permeabilität der von mir angewandten Substanzen. Bezüglich der Dicke der porösen Platten liess ich eine Reduction nicht eintreten, weil sowohl Leder, Holz, als Sandstein, Marmor u. s. w. unter eine gewisse Minimaldicke nicht herabsinken dürfen, es sei denn auf Kosten der gleichmässigen Beschaffenheit der Diaphragmenfläche. Vor jedem Stoffe ist seine Dicke in der folgen-Tabelle nochmals angegeben.

Relative Permeabilitäten.

Goldschlägerhäutchen . .	1	1,5 mm Thon α . . .	0,008
Schweinsblase	0,77	4 mm Fichtenholz . .	0,0025
Pergamentpapier . . .	0,5	12 mm Sandstein . . .	0,001
2 mm Leder	0,025	12 mm Kohle	0,0007
2 mm Papiermaché . . .	0,02	4 mm Ahornholz . . .	0,0006
0,75 mm Asbest	0,012	6 mm Marmor . . .	0,00015
3 mm Kork	0,009	Kautschuk	0,0001
1,25 mm Thon β . . .	0,013		

Es geht also unter sonst gleichen Verhältnissen durch eine dünne Kautschukmembran nur $^1/_{10}$ mg, während durch Goldschlägerhäutchen 1 g NaCl diosmirt.

Für alle Fälle, wo es sich um praktische dialytische Trennung, resp. Reinigung handelt, sind demnach aus der Reihe der von mir untersuchten Stoffe nur die drei ersten brauchbar; d. h. wenn Lösungen zur Dialyse vorliegen, welche dieselben nicht zerstören; für letzteren Fall kommen noch Asbest und Thon in Betracht. Auf diese fünf Stoffe erstreck-

ten sich hauptsächlich meine weiteren Untersuchungen, obwohl ich auch mit Leder, Ahornholz und Sandstein noch verschiedene Versuche anstellte, während die übrigen in obiger Reihe angeführten Körper als für dialytische Trennung unbrauchbar, nicht weiter berücksichtigt wurden.

Um nun die relative Homogenität, einen weiteren Hauptfactor eines brauchbaren Dialysators, zu bestimmen, stellte ich aus demselben Materiale je vier Dialysatoren *A B C D* gleichzeitig auf und sah zu, für welche Art von Diaphragmen sich die vier dadurch erhaltenen Werthe in den engsten Grenzen bewegten. Zunächst wurden Schweinsblase, Pergamentpapier und Goldschlägerhäutchen auf ihre relative Homogenität verglichen und ergaben folgende Resultate.

Temp. 15° C. Schweinsblasen. 5 Proc. NaCl.

4 Stunden.

	A	*B*
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	43 — 197	44 — 196
Silberverbrauch für 5 ccm	10,8 — 6,25	12,2 — 5,8
Gesammtverbrauch . . .	92,88 — 246,5	107,4 — 227,4
	g 0,544 — 1,448	0,631 — 1,337
	C	*D*
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	43,5 — 196,5	43 — 197
Silberverbrauch für 5 ccm	9,3 — 6,65	10,2 — 6,4
Gesammtverbrauch . . .	80,9 — 261,2	87,7 — 252,2
	g 0,476 — 1,536	0,515 — 1,481

Temp. 15° C. Pergamentpapier. 5 Proc. NaCl.

4 Stunden.

	A	*B*
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	42 — 198	43 — 197
Silberverbrauch für 5 ccm	13,6 — 5,7	13,2 — 5,7
Gesammtverbrauch . . .	114,24 — 225,7	113,5 — 224,6
	g 0,671 — 1,327	0,667 — 1,319
	C	*D*
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	43,5 — 196,5	43,5 — 196,5
Silberverbrauch	13,9 — 5,58	13,6 — 5,63
Gesammtverbrauch . . .	121 — 219,4	118,3 — 221
	g 0,711 — 1,289	0,695 — 1,300

Temp. 15°. Goldschlägerhäutchen. 5 Proc. NaCl.

4 Stunden.

	A	*B*
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	46,5 — 193,5	47 — 193
Silberverbrauch für 5 ccm	8,73 — 6,7	8,45 — 6,74
Gesammtverbrauch . . .	81,13 — 258,9	79,73 — 260,16
	g 0,475 — 1,522	0,468 — 1,530
	C	*D*
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	46,5 — 193,5	46,5 — 193,5
Silberverbrauch für 5 ccm	8,51 — 6,73	8,64 — 6,75
Gesammtverbrauch . . .	79,14 — 260,5	80,35 — 261,2
	g 0,465 — 1,532	0,472 — 1,536

Das Ergebniss, welches die Betrachtung dieser drei Membrane mit dem blossen Auge und noch mehr unter dem Mikroskop schon vermuthen liess, zeigte sich in der That. Einfach gereinigte thierische Membrane mit ihrer complicirten Construction ergaben, wenn auch noch so sorgfältig ausgewählt, viel abweichendere Resultate, als Stücke aus derselben Pergamentpapierrolle, und diese wiederum bewegten sich noch in weiteren Grenzen, als verschiedene Goldschlägerhäutchen.

Für Schweinsblase und wohl für alle rohe, thierische Membrane lassen sich viel schwerer allgemeingültige Gesetze aufstellen, als für Pergamentpapier und Goldschlägerhäutchen, weil erstere, wie der Versuch lehrt, Poren und Interstitien von viel verschiedenerer Grösse besitzen als die letzteren; und von diesen beiden ist offenbar das Goldschlägerhäutchen noch gleichmässiger gestaltet, sodass wir in ihm eine Membran besitzen, welche der von Traube[1]) allen anderen Diaphragmen gemachte Vorwurf — „dass solche infolge verschiedener Poren und Interstitienweite verschiedener Stücke derselben Mebran ganz zufällige jeder Gesetzmässigkeit baare Erscheinungen bieten“ — am wenigsten trifft.

Um die relative Homogenität von Thon und Asbest für solche Lösungen zu untersuchen, welche organische Häute

1) Traube, Reichert u. Du Bois Reymond's Archiv für Anatomie. 1867. p. 150.

zerstören würden, wurden je vier Dialysatoren aus diesen Stoffen mit 10 ClH gefüllt und ergaben folgende Resultate:

Temp. 15—16°. Asbest 10 Proc. HCl.

24 Stunden.

	A	*B*
belegt	30 — 150	30 — 150
entnommen	32 — 148	33,5 — 146,5
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,012 — 1,007	1,015 — 1,0062
hieraus ber. Procentgehalt	2,5 — 1,46	3,125 — 1,29
Gesammtinhalt an HCl .	0,8 — 2,146	1,047 — 1,889
	C	*D*
belegt	30 — 150	30 — 150
entnommen	31 — 149	32,5 — 147,5
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,014 — 1,0065	1,0156 — 1,0061
hieraus ber. Procentgehalt	2,917 — 1,35	3,25 — 1,27
Gesammtinhalt an HCl .	0,904 — 1,985	1,056 — 1,873

Temp. 15°. Thon 10 Proc. HCl.

48 Stunden.

	A	*B*
belegt	30 — 150	30 — 150
entnommen	33 — 147	34 — 146
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,011 — 1,007	1,012 — 1,0071
hieraus ber. Procentgehalt	2,29 — 1,46	2,5 — 1,48
Vorhandenes HCl . . .	0,76 — 2,14	0,85 — 2,16
	C	*D*
belegt	30 — 150	30 — 150
entnommen	32,5 — 147,5	33,5 — 146,5
spec. Gew. entn. Lösung .	1,0118 — 1,0072	1,0105 — 1,0072
hieraus ber. Procentgehalt	2,46 — 1,5	2,19 — 1,5
Vorhandenes HCl . . .	0,799 — 2,232	0,730 — 2,197

Wie schon aus diesen Versuchen ersichtlich, gibt Thon constantere Resultate als Asbest, und da überdies bei letzterem Stoff auf Gleichhaltung des Niveau's viel grössere Sorgfalt verwendet werden muss, so steht er an Brauchbarkeit zu dialytischen Versuchen dem Thon entschieden nach.

Während ich bisher, wie auch sonst allgemein üblich, die Dialysatoren vor ihrem Gebrauche einfach in destillirtes Wasser hängte, um die Membrane sich imbibiren zu lassen,

versuchte ich nun, zufolge einer gütigen Anregung von Hrn. Adolf Blümcke, die Membranen der Dialysatoren erst unter der Luftpumpe sich mit Flüssigkeit imbibiren zu lassen. Es ergab sich das überraschende Resultat:

Dass Membrane, die schon wochenlang in unausgesetztem Gebrauch gestanden, gleichwohl noch ein beträchtliches Volumen Luft enthielten, und dass nach dessen Verdrängung durch sorgfältige Evacuirung, sowohl die Erscheinungen der Diffusion, als besonders die der Endosmose, in erheblich gesteigertem Grade sich zeigten. Ziemlich beträchtliche Endosmose fand jetzt auch bei solchen Stoffen statt, wo sie vorher nicht nachgewiesen werden konnte, wie z. B. bei Holz Sandstein u. s. w.

Es steht dies in vollem Einklange mit der Behauptung Brücke's[1]): „Dass Diffusion mit Veränderung der Volumina, nicht durch jede poröse Scheidewand, sondern nur durch solche mit sehr engen Poren stattfinde, z. B. nicht durch eine Platte von grobem Sandstein", indem eben erst durch Injiciren mit Wasser unter der Luftpumpe die vorhandenen engsten Kanäle, die vorher mit Luft gefüllt waren, für Diffusion wirksam werden und nun die Erscheinung der Endosmose hervorrufen.

Es ist meines Wissens auf diesen bedeutsamen Factor, der mehr oder minder vollständigen Imbibition eines Diaphragmas, die eben, wie die Versuche ergaben, nur unter der Luftpumpe ganz erreichbar ist, wenigstens für Membrane noch nirgends hingewiesen worden.

Nur bei Pfeffer[2]) findet sich gelegentlich der Beschreibung der Herstellung von Niederschlagsmembranen die Angabe, dass zuerst die Thonzellen unter der Luftpumpe vollständig mit Wasser injicirt wurden. Ich werde deshalb bei allen folgenden Versuchen bemerken, ob das Diaphragma luftleer oder in gewöhnlichem Zustande benutzt wurde, und lasse zunächst einige besonders charakteristische Versuche folgen.

---

1) Brücke, Pogg. Ann. **134.** p. 77—94. 1843.
2) Pfeffer, l. c. p. 8.

Vergleichende Versuche mit gewöhnlichen und luftleeren Diaphragmen.

Verschiedene Stoffe in Lösung. Gummi und Gerbsäure wurden in 5 Proc. Lösung (Volumenprocente) angewendet und der Gehalt der oberen und unteren Flüssigkeit hernach durch specifische Gewichtsbestimmung mittelst des Pyknometers berechnet. Bei den Stoffen, deren Tabellen für die Temperatur 4° berechnet waren, nahm ich natürlich zuerst eine entsprechende Reduction des Wägungsresultates vor.

Temp. 15—16°. Goldschlägerhäutchen (luftleer).

bel. mit 5 Proc. Gummi. 6.24 St.		bel. mit 5 Proc. Gerbsäure 6.24 St.
belegt	20 — 200	20 — 200
entnommen	66 — 154	42 — 178
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0035 — 1,0007	1,0037 — 1,0014
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	1,0073 — 0,2016	1,92 — 0,35
Gummiinhalt in Grammen	0,6644 — 0,3105	0,386 — 0,623

Temp. 15—16°. Goldschlägerhäutchen. 5proc. Gummilösung.

4.24 Stunden. *A* luftleer.		4.24 St. *B* nicht luftleer.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	102 — 138	89 — 151
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0062 — 1,0005	1,0071 — 1,0004
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	1,7795 — 0,1438	2,036 — 0,115
Gummiinhalt in Grammen	1,815 — 0,1984	1,9864 — 0,1739

Temp. 15—16°. Goldschlägerhäutchen. 5proc. Gerbsäurelösung.

4.24 Stunden. *A* nicht luftleer.		6.24 St. *B* nicht luftleer.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	52 — 188	56 — 184
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0106 — 1,0011	1,0086 — 1,0017
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	2,65 — 0,275	2,15 — 0,425
Gummiinhalt in Grammen	1,378 — 0,517	1,204 — 0,782

Temp. 15—16°. Pergamentpapier (luftleer).

bel. mit 5 Proc. Gummi. 6.24 St.		bel. mit 5 Proc. Gerbsäure 6.24 St.
belegt	20 — 200	20 — 200
entnommen	38 — 182	44 — 176
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,007 — 0,0005	1,005 — 1,001
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	2,0078 — 0,1152	1,25 — 0,25
Gummiinhalt in Grammen	0,7629 — 0,2096	0,550 — 0,440

Temp. 15—16°. Pergamentpapier. 5proc. Gummilösung.

4.24 Stunden. *A* luftleer.		4.24 St. *B* nicht luftleer.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	58 — 182	52 — 188
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0115 — 1,0002	1,0128 — 1,00019
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	3,286 — 0,0576	3,6582 — 0,428
Gummiinhalt in Grammen	1,9079 — 0,1048	1,90226 — 0,0846

Temp. 15—16°. Pergamentpaier. 5proc. Gerbsäurelösung.

4.24 Stunden. *A* nicht luftleer.		6.24 St. *B* nicht luftleer.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	46 — 194	50 — 190
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0146 — 1,00065	1,0118 — 1,001
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	3,65 — 0,1625	2,95 — 0,25
Gummiinhalt in Grammen	1,679 — 0,315	1,475 — 0,475

Es sind diese Versuche in verschiedener Hinsicht sehr lehrreich. In erster Linie ist die bedeutende endosmotische Kraft auffallend, welche die Lösungen der Colloide ausübten. Und wenn auch verschiedene, theils schon erwähnte, theils noch näher zu erörternde Einflüsse eine aussergewöhnliche Grösse der Endosmose bei meinen Versuchen herbeiführten, so glaube ich doch, dass die von Graham an verschiedenen Orten[1]) betonte, hohe osmotische Wirksamkeit der Colloide, welche schon Dutrochet[2]) hervorhob, und die unter gewissen Modificationen auch Baranetzky[3]) zugibt, durch sie neue Bestätigung gefunden hat. Dagegen stehen meine Versuchsresultate mit Pfeffer's Bemerkung[4]): „Graham's Angabe, den Colloiden käme im allgemeinen hohe osmotische Wirkung zu, ist einfach unrichtig", allerdings in grellem Widerspruch. Doch war meine Versuchsanordnung eine so einfache und klar zu übersehende, dass gerade, was die Endosmose betrifft, die Summe sämmtlicher Fehlerquellen $^1/_2$ mm nicht wohl übersteigen kann, während bei den Gehaltsbestimmungen trotz grösster Vorsicht viel leichter relativ bedeutendere Fehler sich geltend machen. Denn der Dialysator

1) Graham, Lieb. Ann. **121.** p. 37, 62 u. 75. 1862.

2) Dutrochet, Mémoires p. servir à l'histoire d. végétaux et d. animaux. Bruxelles 1837. p. 34.

3) Baranetzky, Pogg. Ann. **147.** p. 235. 1872.

4) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877. p. 54.

war in den grösseren, 200 ccm destillirtes Wasser enthaltenden Gefässen so aufgehängt, dass ein Sinken desselben ausgeschlossen war, und das Flüssigkeitsniveau in ihm stand bei Beginn des Versuches genau gleich hoch mit dem Aeusseren, während bei Schluss des Versuches ein Niveauunterschied bis zu 1,2 cm bestand, entsprechend der Volumenzunahme der inneren Lösung. Die Flüssigkeit im Inneren stand nun 2 cm hoch gegenüber einer Anfangshöhe von 0,8 cm. Ohne irgend welche Messung ergab sich also auf den ersten Anblick eine gewaltige Endosmose; und wurde dann sofort das Volumen der inneren und äusseren Flüssigkeit durch Uebergiessen in Messcylinder bestimmt, so fanden sich in einem Fall 102 ccm innen und 138 ccm aussen, statt der ursprünglichen 40 und 200. Dies entsprach bei einer Quadratfläche des Diaphragmas von beiläufig 50 qcm der Ueberhöhung von 1,2 cm sehr gut.

		Höhe im Dialys.		Inhalt
Anfangszustand:		0,8 cm	=	40 ccm
Endzustand:	Ueberhöhung	1,2 cm	=	60 ccm
	Gesammthöhe	2,0 cm	=	102 ccm.

Neben der Luftleere der Diaphragmen dürfte die gesteigerte Endosmose auch dem Umstande zuzuschreiben sein, dass sowohl der arabische Gummi als das Tannin, welches ich benutzte, nicht chemisch rein waren. Ein Factor, welcher nach der allerdings von anderer Seite bestrittenen Ansicht mancher Forscher die sonst angeblich schwache Endosmose der Colloide erheblich steigere.[1])

Ferner zeigte sich die Abhängigkeit der Endosmose von der Beschaffenheit der Membran, und findet hier die Ansicht Baranetzky's[2]), „dass die nämliche Lösung um so stärkere endosmotische Wirkung habe, je weniger dicht die Membran sei," volle Bestätigung, indem Goldschlägerhäutchen, von dem der Quadratmeter nur 23,7 g wiegt, offenbar viel weniger dicht ist als Pergamentpapier, dessen Gewicht pro Quadratmeter 67 g beträgt. Die Masse des Pergamentpapierdiaphragmas ergibt sich hieraus 2,83 mal so gross, als die des

1) Baranetzky, l. c. p. 235; Pfeffer, l. c. p. 68. 70.
2) Baranetzky, l. c. p. 238.

Goldschlägerhäutchens, und dementsprechend ist die osmotische Kraft bei ersterem in Bezug auf Gummi 2,55 mal geringer. Gerbsäure lässt vermöge ihrer constringirenden Eigenschaften diese Erscheinung weniger hervortreten; wie ich auch fand, dass ein Diaphragma, durch welches einmal Gerbsäure diffundirt war, für keinen Stoff mehr die frühere Permeabilität erreichte und deshalb zu vergleichenden Versuchen unbrauchbar wurde.

Was die Diffusionsschnelligkeit dieser Stoffe (Gummi und Tannin) im Vergleich mit NaCl betrifft, so scheinen mir bestimmte Zahlen deshalb nicht, oder nur nach getroffener Vereinbarung, angebbar, weil sich, je nachdem eine verschiedene Zeit der Diffusionsdauer für NaCl zum Vergleiche gewählt wird, ganz verschiedene Werthe ergeben. Deshalb sind auch die Zahlen, welche Graham[1]) als beiläufig angibt (400 und 200), nur mit grosser Vorsicht aufzunehmen, denn da er die Menge der äusseren Flüssigkeit unberücksichtigt liess und nur bemerkt, dass binnen 24 Stunden 400 mal soviel NaCl diosmirte als Gummi, so ist es sehr wahrscheinlich, dass trotz eventueller einmaliger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit dieselbe mindestens sehr nahe dem Ausgleich war, und deshalb sowohl der Werth für NaCl, als auch die Verhältnisszahlen für Gummi u. s. w. zu klein ausfielen. Zum Beweise von welch grossem Einfluss es ist, welche Zeitdauer der Salzdiosmose als Vergleichseinheit gewählt wird, gebe ich hier die Diffusionsconstante für Gummi an, berechnet für Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier unter Zugrundelegung des in 2, 4 u. s. w. Stunden diffundirten NaCl als jedesmalige Einheit.

Für Goldschlägerhäutchen ergibt sich:

							u. die Diffus.-Geschw. für Gummi
bei	2	Stunden	Das Verhältniss des im Dialysator gebliebenen zum ausgetretenen NaCl	$= {}^{697}/_{1308}$	=	1128	mal
„	4	„	„ „	$= {}^{470}/_{1530}$	=	894	„
„	6	„	„ „	$= {}^{382}/_{1623}$	=	790	„
„	12	„	„ „	$= {}^{382}/_{1623}$	=	395	„

geringer als für NaCl.

1) Graham, l. c. p. 55. 56.

Für Pergamentpapier ergibt sich:

					u. die Diffus.-Geschw. für Gummi
bei	2 Stunden	Das Verhältniss des im Dialysator gebliebenen zum ausgetretenen NaCl	$= {}^{961}/_{1037}$	=	1602 mal
„	4 „	„ „ „	$= {}^{705}/_{1293}$	=	989 „
„	6 „	„ „ „	$= {}^{596}/_{1401}$	=	846 „
„	12 „	„ „ „	$= {}^{379}/_{1620}$	=	770 „
„	24 „	„ „ „	$= {}^{379}/_{1620}$	=	385 „

geringer als für NaCl.

Der für 24 Stunden als Einheit erhaltene Werth ist dem von Graham angegebenen (400) auffallend nahe, und dass bei Goldschlägerhäutchen derselbe schon mit 12 Stunden als Einheit erreicht wird, hat seinen Grund eben in der doppelt so grossen Permeabilität des letzteren im Vergleich zu Pergamentpapier, denn das durchschnittliche Permeabilitätsverhältniss vom Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier ergibt sich auch bei diesen schwach diosmirenden Stoffen wie 1 : 0,5.

Das Verhalten der zwei verschiedenen Verwendungsformen der Diaphragmen (luftleer und nicht luftleer) gegenüber Lösungen von Krystalloiden veranschaulichen folgende Tabellen:

Temp. 15—16°. 5proc. Rohrzuckerlösung 6 Stunden.

	Goldschlägerhäutchen, luftleer.	Pergamentpapier, luftleer.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	50 — 190	46 — 194
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0081 — 1,0018	1,0128 — 1,00095
hieraus nach Brix [1]) mittelst		
Interpol. ber. Proc.-Geh.	2,081 — 0,463	3,282 — 0,244
Inhalt in Grammen . .	1,041 — 0,878	1,509 — 0,471

Temp. 15—16°. 10proc. Rohrzuckerlösung. 8 Stunden.

	Goldschlägerhäutchen, nicht luftleer.	Goldschlägerhäutchen, luftleer.
belegt	40 — 200	20 — 200
entnommen	63 — 177	34 — 186
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,045 — 1,0035	1,0074 — 1,0028
Procentgehalt etc. . . .	3,716 — 0,899	1,902 — 0,756
Inhalt in Grammen . .	2,341 — 1,5912	0,647 — 1,350

1) Brix, Chem. Centralbl. 1855. p. 267.

Temp. 15—16°. 10proc. Rohrzuckerlösung. 24 Stunden.

	Pergamentpapier, luftleer.	Pergamentpapier, nicht luftleer.
belegt	20 — 200	40 — 200
entnommen	34 — 186	51 — 189
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0064 — 1,003	1,016 — 1,0038
Procentgehalt etc. . . .	1,674 — 0,771	4,09 — 0,977
Inhalt in Grammen . .	0,569 — 1,434	2,081 — 1,8465

Um die durch Zucker bewirkte Endosmose bei völligem Ausgleich zu beobachten, wurden vier Dialysatoren mit 10 Proc. Rohrzuckerlösung vier Tage stehen gelassen und ergaben:

	Goldschlägerhäutchen, luftleer.	Goldschlägerhäutchen, nicht luftleer.
belegt	40 — 200	46 — 200
entnommen	87 — 153	84 — 156
	Pergamentpapier, luftleer.	Pergamentpapier, nicht luftleer.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	76 — 164	62 — 178

Temp. 14—16°. 5 Proc. NaCl. 6.24 Stunden.

	(12 mm stark) Sandstein, luftleer.	(12 mm st.) Sandstein, nicht luftleer.
belegt	40 — 400	40 — 200
entnommen	62 — 378	40 — 200
Silberverbrauch f. 5 ccm .	18,85 — 1,22	34,4 — 3,14
Gesammtverbrauch . . .	246,2 — 82,2	276 — 62,8
	1,417 — 0,542	1,623 — 0,369

Temp. 15—16°. 5 Proc. Harnstoff. 2.24 Stunden.

	Thon *A*, luftleer.	Thon *B*, nicht luftleer.
belegt	30 — 150	30 — 150
entnommen	35 — 145	31 — 144
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,005 — 1,0015	1,007 — 1,00135
hieraus nach W. Schmidt[1])		
Procentgehalt	1,9639 — 0,5367	2,4979 — 0,4830
Inhalt in Grammen . .	0,686 — 0,778	0,78537 — 0,7197

1) W. Schmidt, Pogg. Ann **114.** (190) p. 354. 1861.

Temp. 15—16°. 5 Proc. Harnstoff. 4.24 Stunden.

	Thon *A*, luftleer.	Thon *B*, nicht luftleer.
belegt	30 — 150	30 — 150
entnommen	38 — 142	31,5 — 148,5
Verbr. v. salpeters. Queck-silberoxyd f. 10 ccm Lös.[1])	12,3 — 7,2	18,9 — 6
Inhalt in Grammen . .	0,467 — 1,036	0,594 — 0,891

Sämmtliche Versuche bestätigen die von der Theorie geforderte Steigerung der Endosmose bei Anwendung eines evacuirten Diaphragmas. Der Einfluss der Evacuation ist am stärksten bei Sandstein; bei Goldschlägerhäutchen ist er geringer, als bei Pergamentpapier, ein weiterer Umstand, der zu Gunsten des ersteren spricht, weil ein im allgemeinen variabler Factor die Abhängigkeit der Endosmose vom luftfreien Zustand des Diaphragmas sich bei ihm in den engsten Grengzen bewegt.

Mit den dialytischen Versuchen im engeren Sinne, zu welchen ich jetzt übergehe, bezweckte ich einmal die schon bisher wahrscheinliche hervorragende Brauchbarkeit des Goldschlägerhäutchens als Diaphragma eines Dialysators darzuthun, und ausserdem die Bedingungen festzustellen, unter welchen dialytische Trennungen den gelungensten Verlauf nehmen. Denn Zweck der praktischen Dialyse ist es ja nur, einen relativ leicht diosmirenden Stoff von solchen, die erheblich langsamer diosmiren, zu trennen, und je schneller dies geschieht, um so besser ist es. Durch Versuche müssen wir die Erfahrung zu gewinnen suchen, welches Volumenverhältniss der inneren und äusseren Flüssigkeit und eine wie oftmalige Erneuerung der äusseren Flüssigkeit die relativ bequemste und rascheste Trennung gestattet. Dass letzterer Umstand von eminenter Wichtigkeit ist, besonders bei rasch diffundirenden Stoffen, sah schon Graham[2]) ein, indem er, ohne weiter darauf einzugehen, nur bemerkt: „ein viel kleineres Volumen (als das fünffache) äusseren Wassers genügt, wenn die Erneuerung desselben in Zwischenräumen von nur

1) Mohr, Titrirmethode. 4. Aufl. p. 481.
2) Graham, l. c. p. 32.

wenigen Stunden stattfindet.“ Es hängt dies mit der seitdem gewonnen Erkenntniss zusammen, dass der sogenannten „Diffusionsconstanten“ eines Salzes der Sinn einer eigentlichen Constanten nicht zukommt, sondern dass dieselbe eine in jedem speciellen Falle verschiedene Grösse ist, die durch entsprechende Versuchsanordnung vergrössert oder verkleinert werden kann.[1])

Am schnellsten würde eine dialytische Trennung offenbar vor sich gehen, wenn die innere Lösung fortwährend mit destillirtem Wasser in Berührung stände, wenn also eine continuirliche Erneuerung des äusseren Wassers stattfinden würde. Es sind hierüber meines Wissens nach keine experimentellen Versuche angestellt worden, und wären dieselben wegen des zu grossen Verbrauches von destillirtem Wasser sowohl schwierig ausführbar, als auch infolge der zur Nachweisung irgend eines Stoffes ungeeigneten Flüssigkeitsmenge von geringem praktischen Werthe.

Wiebel[2]), der einzige, welcher den Einfluss der strömenden Bewegung der Flüssigkeiten auf osmotische Erscheinungen bisher studirte, liess die Salzlösung an einem mit destillirtem Wasser gefüllten ruhenden Gefässe vorüberströmen, während für dialytische Zwecke das umgekehrte Verfahren verfolgt werden müsste.

Zunächst untersuchte ich nun bei Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier den Einfluss der Erneuerung der äusseren Flüssigkeit, indem ich nachsah, wieviel Theile einer fünfprocentigen NaCl-Lösung in vier Stunden bei je einhalb-, ein- oder zweistündiger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit austraten. Zu diesem Zwecke wurde der Dialysator im ersten Falle am Ende jeder halben Stunde aus seinem Gefässe entnommen und sogleich in ein anderes Gefäss, das wiederum 200 ccm destillirtes Wasser enthielt, eingestellt. Wurde dann die in das erste Gefäss übergetretene Salzmenge bestimmt, so mussten zuletzt bei genügender Genauigkeit der angewandten Methode durch Addition des in

1) Wroblewsky, Wied. Ann. **13**. p. 607 ff. 1881.

2) Wiebel, Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaft, herausgeg. v. naturwiss. Verein. Hamburg 1880. **7**. p. 59 ff.

den einzelnen halben Stunden, diffundirten NaCl, zu dem zuletzt noch im Dialysator befindlichen Reste die ursprünglich in Lösung befindlichen 2 g NaCl erhalten werden. Zugleich ergab sich durch Berechnung der in den einzelnen Zeitabschnitten übergetretenen relativen Mengen ein klares Bild des Verhaltens der Diffusionsgeschwindigkeit bei abnehmender Concentration der Lösung.

Temp. 16°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 40 ccm 50 Proc. NaCl, die äussere Flüssigkeit — 200 ccm — wurde am Schlusse jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Silberverbrauch in ccm	Hieraus berech. Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
8	101,5	0,5968	0,297
8½	69,7	0,4097	0,291
9	48,5	0,2851	0,287
9½	34,2	0,2010	0,284
10	23	0,1352	0,265
10½	16,2	0,0953	0,250
11	11,3	0,0664	0,238
11½	8,8	0,0517	0,243
12	6,7	0,0394	0,247
12½	5,3	0,0311	0,251
1	3,9	0,0228	0,254
Innen geblieb.	11,4	0,0670	—
	340,5	2,0015 g	

Taf. II Fig. 8.

Diese Tabelle beweist die grosse Genauigkeit, welche volumetrische Messungen zulassen, denn trotz der Bestimmung in zwölf gesonderten Abtheilungen überschreitet die erhaltene Summe die ursprünglich in Lösung befindlichen 2 g NaCl nur um 1,5 mg,

Die Zahlen der vierten Columne sind die Quotienten aus dem am Schlusse eines bestimmten Zeitabschnittes ausgetretenen und dem am Anfang desselben im Dialysator befindlichen NaCl z. B. bei Beendigung des Versuches ergaben sich im Dialysator 11,4 ccm Silberverbrauch = 0,0670 g, während der letzten halben Stunde ausgetreten waren 0,0228 g; also war das Verhältniss des in Lösung befindlichen zum übergetretenen NaCl:

$$\frac{0{,}0228}{0{,}0670 + 0{,}0228} = \frac{0{,}0228}{0{,}0898} = 0{,}254.$$

Wurde aus der jeweils im Dialysator befindlichen Salzmenge der Procentgehalt der betreffenden Lösung berechnet, so ergab sich, dass bei einem

Procentgehalt:	0,225 — 254	Proc.	austraten.
„	0,529 — 238	„	„
„	1,267 — 265	„	„
„	2,457 — 287	„	„
„	5 — 297	„	„

Es findet also die schon von verschiedenen Autoren (zuletzt Wroblewsky[1]) behauptete Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Concentration der Lösung ihre Bestätigung; allerdings nur bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung, von dem an ich wenigstens bei Goldschlägerhäutchen immer wieder eine Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit beobachtete, während v. Wroblewsky[1]) auf photometrischem Wege eine stetige Abnahme constatirte. Natürlich ist bei zunehmender Verdünnung bei volumetrischer Messungsmethode immer mehr eine Ungenauigkeit zu befürchten, und constatire ich deshalb nur das erhaltene Resultat, ohne weitere Schlussfolgerungen daran zu knüpfen.

Der Inhalt des Dialysators war während des ganzen Versuchs von 40 auf 47,5 ccm gestiegen, während das Volumen aussen die ersten fünfmal um je 2,5, 2, 1,5, 1 und 0,5 ccm abgenommen hatte. Bei den folgenden Dialysen war eine Verringerung des Volumens der äusseren Flüssigkeit nicht mehr zu bemerken.

Temp. 15°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 40 ccm 5 Proc. NaCl. Die äussere Flüssigkeit (200 ccm) wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Silberverbrauch in ccm	Hieraus berech. Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
3	181,8	1,0689	0,534
4	75,2	0,4422	0,475
5	35,6	0,2093	0,429
6	19,8	0,1163	0,418
Innen geblieb.	27,6	0,1623	—
	340,0	1,9990 g	

1) v. Wroblewsky, Wied. Ann. **13.** p. 607. 1881.

Temp. 15°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 40 ccm 5 Proc. NaCl. Die äussere Flüssigkeit (200 ccm) wurde am Ende jeder zweiten Stunde erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Silberverbrauch in ccm	Hieraus berech. Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
4	235,6	1,385	0,687
6	68,6	0,4033	0,650
Innen geblieb.	36,9	0,2169	—
	341,1	2,0052 g	

Binnen vier Stunden sind also bei $^1/_2$, 1-, 2-stündigem und ohne Wechsel der äusseren Flüssigkeit von 2 g NaCl übergetreten:

1,842; 1,8367; 1,7883; 1,5330

und im Dialysator geblieben:

0,158; 0,1633; 0,2117; 0,467,

was einem jeweiligen Procentgehalt von 0,336; 0,347; 0,450; 0,994 Proc. entspricht.

Bei halbstündigem Wechsel enthielt demnach in vier Stunden, unter Anwendung eines Goldschlägerhäutchens als Diaphragma, die Lösung im Dialysator nur mehr $^1/_3$, und bei zweistündigem Wechsel noch nicht $^1/_2$ mal soviel NaCl, als wenn keine Erneuerung der äusseren Flüssigkeit stattgefunden hätte.

Handelt es sich nicht um Dialysen in möglichst kurzer Zeit, so ist es wegen des erheblich geringeren Verbrauchs von destillirtem Wasser am einfachsten, die Diffusion erst kurz nach erfolgtem Ausgleich zu unterbrechen, — also bei NaCl und Goldschlägerhäutchen nach sechs Stunden.

Hierdurch lässt sich in 24 Stunden bei einer endosmotischen Zunahme von 40 auf 47 ccm folgende Verdünnung erzielen.

nach St.	Inh. a. NaCl in g aussen	Inh. a. NaCl in g innen	Procentgeh. d. inneren Lös.
6	1,61	0,39	0,830
12	0,312	0,078	0,156
18	0,0612	0,0148	0,0315
24	0,0119	0,00281	0,006

Dass absolute Reinheit nie herzustellen ist, dürfte aus dem Gesagten hervorgehen; die nach je weiteren sechs Stunden noch vorhandenen NaCl-Mengen bilden eine unendlich fallende geometrische Progression, deren Quotient in unserem Falle gleich 1,9, und deren Anfangsglied gleich 2 ist. Doch ist der Salzgehalt der oberen Lösung schon nach 24 Stunden ein so minimaler, dass für die meisten praktischen Fälle, schon nach dieser relativ kurzen Zeit, NaCl als entfernt angesehen werden kann, wenigstens ist es auf volumetrischem Wege nicht mehr sicher nachweisbar.

Aehnliche Resultate ergaben auch die Versuche mit Pergamentpapier, natürlich mit den durch dessen schwächere Permeabilität bedingten Abweichungen.

Temp. 15—16°. Pergamentpapier nicht luftleer, belegt mit 40 ccm fünfproc. NaCl; die äussere Flüssigkeit (200 ccm) dest. Wasser, wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Silberverbr. in ccm	Hieraus ber. Inh. an NaCl in g	Relatives Diffusat
7	92	0,5410	0,270
8	65	0,3822	0,252
9	46	0,2705	0,240
10	32	0,1882	0,232
11	26	0,1529	0,255
12	21	0,1235	0,264
1	16,2	0,0953	0,269
2	11,4	0,0660	0,270
Innen geblieb.	30,9	0,1816	
	340,5	2,0012 g	

Taf. II. Fig. 9.

Temp. 15—16°. Pergamentpapier nicht luftleer, belegt mit 40 ccm. fünfproc. NaCl; die äussere Flüssigkeit (200 ccm) destillirtes Wasser, wurde alle zwei Stunden erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Silberverbr. in ccm	Hieraus ber. Inh. an NaCl in mg	Relatives Diffusat
8	154	0,9055	0,453
10	75	0,4410	0,405
12	42,4	0,2495	0,382
2	26	0,1529	0,378
Innen geblieb.	43	0,2528	—
	340,4	2,0017 g	

Wurde unter denselben Verhältnissen die äussere Flüssigkeit erst nach vier Stunden erneuert, so ergab sich:

Entnommen um	Gesammt. Silberverbr. in ccm	Hieraus ber. Inh. an NaCl in g	Relatives Diffusat
10	225	1,324	0,612
2	66,4	0,390	0,565
Innen geblieb.	49,2	0,289	—
	340,6	2,003	

Es sind also binnen acht Stunden bei ein-, zwei-, vierstündigem und ohne Wechsel der äusseren Flüssigkeit ausgetreten: 1,819, 1,749, 1,714, 1,569 g und innen geblieben: 0,181, 0,251, 0,286, 0,431, was bei einer endosmotischen Zunahme auf 42—45 ccm einem jedesmaligen Procentgehalt der inneren Lösung von:

0,377, 0,534, 0,624, 0,958

entspricht. Immer ergibt sich demnach, dass die doppelte Zeit nöthig ist, um mit Pergamentpapier denselben Trennungseffect zu erzielen, wie mit Goldschlägerhäutchen. Deshalb ist, wenn die Erneuerung der äusseren Flüssigkeit erst zur Zeit des völligen Ausgleichs (bei dem von mir benutzten Pergamentpapier und NaCl etwa 12 Stunden) vorgenommen wird, die erzielte Verdünnung einer 5 Proc. Lösung binnen 24 Stunden:

nach 12 Stunden = 0,383 g = 0,833 Proc.
„ 24 „ = 0,0716 „ = 0,156 „

und nach x weiteren Zeiträumen von je 12 Stunden:

$$(I) \qquad = g : \left(\frac{u + o + E}{o + E}\right)^x = g \cdot \left(\frac{o + E}{u + o + E}\right)^x,$$

wo g die Anzahl Gramme von NaCl in Lösung, u die unten, o die oben befindliche Flüssigkeit und E die Endosmose in Cubikcentimetern bedeutet. Die Formel gilt innerhalb der Grenzen, in welchen binnen einer bestimmten Zeit t noch Ausgleich erfolgt bei $x$maliger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit in der Zeit $x.t$.

Auch bei der succesiven Verdünnung der Flüssigkeit im Pergamentdialysator ergab sich zuerst ein allmähliches Sinken

der Diffusionsgeschwindigkeit bis zu einem gewissen Concentrationsgrade, von dem aus sie sich dann wieder hob.

Wie schon früher erwähnt, vollzieht sich natürlich die Verdünnung der oberen Flüssigkeit bei vergrössertem Volumen der unteren entsprechend rascher; je grösser nun verhältnissmässig das untere Volumen genommen wurde, um so mehr empfiehlt es sich, bis zum Ausgleich diosmiren zu lassen. Es lässt sich auf diese Weise bei unbeschränktem Verbrauche von destillirtem Wasser mittelst Goldschlägerhäutchens schon in sechs Stunden eine erhebliche Herabminderung der Concentration erzielen. Denn wenn in sechs Stunden bei einer Belegung von 40 — 200 ccm 1,61 g austreten und 0,39 g $= g : (o+E+u)/(o+E)$ zurückbleiben, so gehen bei einer Belegung von 40—400 ccm 1,7898 g weg und bleiben 0,2102 $= g : (o + E + 2u) / (o + E)$ g zurück, und es ist bei $x$facher Vergrösserung der unteren Flüssigkeit demgemäss der Rückstand auf dem Dialysator:

$$(II) \qquad = g : \frac{o+E+xu}{o+E} = g \cdot \frac{o+E}{o+E+xu}.$$

(II) mit (I) verglichen, zeigt deutlich, dass es viel vortheilhafter ist, dieselbe Quantität destillirten Wassers zu wiederholter Erneuerung, als zu einmaliger Vergrösserung der äusseren Flüssigkeit zu benutzen; denn im ersten Falle ist x Exponent des ganzen Nenners, durch den das ursprünglich vorhandene NaCl dividirt wird, im zweiten Falle nur Factor eines additiven Gliedes dieses Nenners.

Wird o, d. i. die in den Dialysator gebrachte Flüssigkeit um das $y$fache vermehrt, so verlangsamt sich die Verdünnung; denn man hat dann für den oben gebliebenen Rest von NaCl den Werth $yg.(E+y.o)/(u+E+y.o)$, und dieser Werth ist grösser, als $yg.(E+o)/(u+E+o)$. Tritt gleichzeitig Vermehrung der äusseren Flüssigkeit um das $x$fache ein, so ist der Rest oben $= yg.(E+y+o)/(ux+E+y.o)$, derselbe wird also wieder entsprechend verkleinert. Ersteren Fall, die Verminderung des relativen Diffusats durch Vergrösserung des Volumens im Dialysator, deutet schon Graham[1]) an.

1) Graham, l. c. p. 31.

Der tiefgehende Unterschied, den Graham[1]) zwischen Colloiden und Krystalloiden als bestehend annahm, reducirte sich seitdem beträchtlich, und wir verbinden gegenwärtig[2]) bei dialytischen Untersuchungen mit dem Namen „Colloid" nur noch den Begriff eines verhältnissmässig langsam diffundirenden Körpers gegenüber einem Krystalloid, welche Bezeichnung wir allen verhältnissmässig rasch diffundirenden Körpern zutheilen. Doch liesse sich, wie schon aus den von Graham[3]) angeführten Tabellen ersichtlich ist, jedenfalls eine fortlaufende Reihe der Permeabilitätscoëfficienten ohne grosse Intervalle feststellen, wenn nur passende Stoffe zahlreich genug ausgewählt würden.

Die Hauptresultate, welche ich mit den von mir ausgewählten Stoffen und den als brauchbar erkannten Diaphragmen bei der Dialyse von Lösungsgemischen erzielte, sind in den folgenden Tabellen niedergelegt. Die erste derselben ist, um den Gang der ziemlich complicirten Methode klarzulegen, welche W. Schmidt[4]) zuerst anwandte, um den Inhalt eines Lösungsgemisches getrennt zu bestimmen, etwas ausführlicher behandelt.

Temp. 17°. Thon, luftleer. 4.24 Stunden.

Belegt mit 15 ccm fünfproc. Rohrzucker u. 15 ccm fünfproc. NaCl.

belegt	30 — 150
entnommen	40 — 140
Gesammtsilberverbrauch in ccm .	30,87 — 96,64
Inhalt an NaCl in Grammen . .	0,1816 — 0,5682
Hieraus ber. Procentgehalt an NaCl	0,454 — 0,406

Ich kann mir nun 100 ccm des innen befindlichen Lösungsgemisches zusammengesetzt denken aus $a = 45{,}4$ g einproc. Kochsalzlösung und aus $100 - a = 54{,}6$ g Rohrzuckerlösung vom specifischen Gewichte x. Dann ist nach Schmidt das specifische Gewicht des Lösungsgemisches:

$$s = 100 : \left(\frac{a}{s_1} + \frac{100 - a}{s_2}\right).$$

1) Graham, l. c. p. 2.
2) Pfeffer, l. c. p. 34. Anm. 3.
3) Graham, l. c. p. 35. 36.
4) W. Schmidt, Pogg. Ann. **114.** p. 337 ff. 1861.

In dieser Formel ist s durch directe Messung, a und s_1 durch Messung und Berechnung bekannt; also kann $s_2 = x$ berechnet werden. Es ist nämlich:

$$x = s_2 = \frac{s s_1 (100 - a)}{100 . s_1 - s . a} .$$

Im gegebenen Falle war:

Innen	Aussen
$s = 1{,}0085$	$s = 1{,}0036$
$a = 45{,}4$ ccm einproc. NaCl-Lösung	$a = 40{,}6$
spec. Gew. der einproc. Lösung $s_1 = 1{,}0073$	$s_1 = 1{,}0073$
$100 - a = 54{,}6$	$100 - a = 59{,}4$
$s_2 = 1{,}0094$	$s_2 = 1{,}00105$

Aus dem specifischen Gewichte s_2 wird nun unter Zuhülfenahme der entsprechenden, schon früher angeführten Tabellen der Procentgehalt berechnet; hier ergibt sich nach Brix[1]), dass in 100 ccm des Lösungsgemisches 54,6 ccm vom specifischen Gewichte 1,0094 und vom Procentgehalte 2,413 enthalten sind. Daraus endlich findet man die Menge des in den 40 ccm des oben befindlichen Lösungsgemisches enthaltenen Zuckers:

$$\frac{2{,}413 . 54{,}6 . 40}{100 . 100} = 0{,}527 \text{ g} .$$

		Aussen
Procentgehalt d. $(100 - a)$ ccm	2,413	0,260
Inhalt an Zucker in Grammen	0,527	0,2162

Es trat also aus dem Lösungsgemisch im Dialysator ca. 7,5 mal soviel NaCl aus als Zucker.

Temp. 17°. Thon, nicht luftleer, belegt mit 15 ccm fünfproc. Rohrzuckerlösung und 15 ccm fünfproc. NaCl-Lösung. 4.24 Stunden.

Innen		Aussen
belegt	30	150
entnommen	33	147
Gesammtsilberverbrauch in ccm .	42,5	85,1
Inhalt an NaCl in Grammen . .	0,2498	0,5004
hieraus ber. Procentgehalt an NaCl	0,763	0,340
$a =$	76,3	34
$100 - a =$	23,7	66
$s =$	1,0123	1,003
$s_1 =$	1,0073	1,0073
$s_2 =$	1,0287	1,00078
Procentgehalt von $100 - a$ ccm .	7,247	0,20046
Inhalt an Zucker in Grammen .	0,5667	0,194481

1) Brix, Chem. Centralbl. 1855. p. 267.

Temp. 15°. Thon, luftleer, belegt mit 15 ccm fünfproc. Rohrzuckerlösung und 15 ccm fünfproc. Harnstofflösung 6.24 Stunden.

	Innen	Aussen
belegt	30	150
entnommen	40	140
Verbr. v. salpeters. Quecksilberoxyd in ccm für 10 ccm . . .	4,2	4,2
Inhalt an Harnstoff in Grammen	0,168	0,588
Procentgehalt der Harnstofflösung	0,42	0,42
$a = 42$; $100 - a = 58$		42—58
spec. Gew. d. einproc. Harnstofflös.	1,0028	$s_1 = 1,0028$
spec. Gew. d. Lösungsgemisches .	1,0057	$s = 1,0019$
	$s_2 = 1,0078$	$s_2 = 1,00125$
Proc.-Geh. a. Zucker v. $100 - a$ ccm	2,008	0,321
Inhalt an Zucker in Grammen .	0,466	0,279

Temp. 17°. Thon, luftleer, belegt 24 Stunden mit:

	15 ccm fünfproc. Rohrzuckerlösung und 15 ccm fünfproc. KCl-Lösung		15 ccm fünfproc. Rohrzuckerlösung und 15 ccm fünfproc. NaCl-Lösung	
	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	30	150	30	150
entnommen	34	146	34	146
Gesammtsilberverbrauch in ccm	40	61	70	58
Inhalt in Grammen	0,2984	0,4551	0,412	0,341
hieraus ber. Procentgeh. an KCl	0,878	0,312	1,212	0,2336
$a =$	87,8	31,2	12,1 zehnproc. Lös.	23,36 1 proc. Lös.
$100 - a =$	12,2	68,8	87,9	76,64
$s =$	1,0145	1,00225	1,0165	1,0021
spec. Gew. d. 1 proc. KCl-Lös. $s_1 =$	1,0067	1,0067	$s_1 = 1,0736$	$s_1 = 1,0073$
$s_2 =$	1,073	1,00023	$s_2 = 1,0091$	1,0019
Procentgehalt an Zucker in $100 - a$ ccm	17,045	0,0591	2,337	0,06168
Inhalt an Zucker in Grammen .	0,7079	0,05349	0,69729	0,06901

Temp. 17°. Thon, luftleer, belegt mit fünfproc. Rohrzuckerlösung 4.24 Stunden.

	Innen	Aussen
belegt	30	150
entnommen	34	145
specifisches Gewicht	1,0095	1,0015
hieraus berechneter Procentgehalt	2,439	0,385
Inhalt an Zucker in Grammen .	0,95365	0,55825

Temp. 16°. Pergamentpapier, luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. ClNa und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker; die äussere Flüssigkeit 200 ccm wurde nach $^1/_2$ und $1^1/_2$ Stunden erneuert.

	Aussen wurden entnommen nach			Innen nach
	$^1/_2$ St.	$1^1/_2$ St.	$3^1/_2$ St.	$3^1/_2$ St.
	198 ccm	198 ccm	198 ccm	46 ccm
Silberverbrauch in ccm . . .	33,6	42,3	48	46,1
Inhalt an NaCl in Grammen .	0,1975	0,2487	0,2822	0,2711
hieraus ber. Procentgeh. an NaCl	0,1	0,1256	0,1425	0,5893
$a =$	10	12,56	14,25	58,93
$100 - a =$	90	87,44	85,75	41,07
$s =$	1,0008	1,00104	1,0013	1,011
$s_1 =$	1,0073	1,0073	1,0073	1,0073
$s_2 =$	1,00008	1,00015	1,0003	1,0163
Pocentgehalt d. $100 - a$ ccm .	0,02056	0,0385	0,0771	4,161
Inhalt an Zucker in Grammen	0,036638	0,06663	0,120908	0,786

Zucker wurde also im ganzen gefunden 1,02017 g.

Temp. 16°. Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker; die äussere Flüssigkeit 200 ccm wurde nach $^1/_2$ und $1^1/_2$ Stunden erneuert.

	Aussen wurden entnommen nach			Innen nach
	$^1/_2$ St.	$1^1/_2$ St.	$3^1/_2$ St.	$3^1/_2$ St.
	199 ccm	198,5 ccm	198,5 ccm	44 ccm
Silberverbrauch in ccm . . .	29	40,5	46,5	54
Inhalt an NaCl in Grammen .	0,17059	0,2381	0,2744	0,3175
Procentgehalt an NaCl . . .	0,0857	0,125	0,1383	0,588
$a =$	8,57	12,5	13,83	58,8
$100 - a =$	91,43	87,5	86,17	41,2
$s =$	1,0007	1,00102	1,00125	1,0113
$s_1 =$	1,0073	1,0073	1,0073	1,0073
$s_2 =$	1,000076	1,000143	1,00029	1,017
Procentgehalt d. $100 - a$ ccm .	0,01953	0,03675	0,07435	4,34
Inhalt an Zucker in Grammen	0,03553	0,0634	0,12748	0,7867

Zucker wurde also im ganzen gefunden: 1,0131 g.

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm fünfproc. Rohr-

zucker; die äussere Flüssigkeit wurde 1,3 und 9 Stunden nach Beginn des Versuches erneuert.

	Aussen befanden sich nach				Innen nach
	1 St.	3 St.	9 St.	21 St.	21 St.
entnommen	196	197	197	196	54
Silberverbrauch in ccm	66,6	31,3	24,9	10,4	2,7
KCl in Grammen . .	0,4968	0,2335	0,1856	0,0779	0,0201
Procentgehalt an KCl	0,2535	0,1179	0,0947	0,0382	0,0382
$a =$	25,35	11,79	9,47	3,82	3,82
$100 - a =$	74,65	88,21	90,53	96,18	96,18
$s =$	1,0019	1,0011	1,001	1,0009	1,0017
$s_1 =$	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
$s_2 =$	1,00025	1,00034	1,00064	1,00067	1,00148
Procentgeh. an Zucker	0,06425	0,0874	0,1619	0,1722	0,3803
Zucker in Grammen .	0,094	0,1518	0,2887	0,3246	0,1975

Der Gesammtinhalt an Zucker ergibt sich hier = 1,0566 g. Wie vorauszusehen, ist das Ergebniss der Zuckerbestimmung in dem Lösungsgemisch etwas weniger genau, als der in dem Gemisch befindlichen Mengen von NaCl und KCl. Währenddem bei letzteren das Gesammtresultat nur selten um mehr als 1 Proc. von dem anfangs hineingegebenen Quantum abweicht, sich aber meist in noch beträchtlich engeren Grenzen bewegt, kommen bei ersterem Stoff Abweichungen bis über 5 Proc. vor, eine Folge der wegen der erheblich complicirteren Bestimmungsmethode vermehrten Fehlerquellen.

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen, luftleer, belegt mit 40 ccm fünfproc. KCl. Die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	ccm	Silberverbr. in ccm	Inhalt an KCl in g	Relatives Diffusat
8	195	112	0,835	0,417
$8^1/_2$	197	63,5	0,4737	0,407
9	199	36,7	0,2739	0,396
$9^1/_2$	199,5	18,4	0,1373	0,328
10	200	11	0,0746	0,293
Innen	50	26,6	0,0258	
		286,2	2,0003	

Von einer fünfproc. NaCl-Lösung traten durch nicht luftleeres Goldschlägerhäutchen in der ersten halben Stunde 0,5968 und während der ersten $2^1/_2$ Stunden bei gleichfalls halbstündiger Erneuerung 1,6328 g aus. Die hier diesen Zeiten entsprechenden Zahlen sind 0,835 und 1,9745. Hieraus berechnet sich die relative Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Stoffe unter Zugrundelegung der in einer halben Stunde diffundirten Salzmengen KCl : NaCl wie 1 : 0,72, und wenn man die in $2^1/_2$ Stunden diffundirten Gesammtmengen in Betracht zieht:

$$KCl : NaCl = 1 : 0{,}827.$$

Graham[1]) gibt das ungefähre Diffusionsvermögen dieser beiden Salze = 1 : 0,841 an, wobei er aber eine beträchtlich längere Diffusionsdauer wählte.

Temp. 14°. Goldschlägerhäutchen luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm zehnproc. Zucker. Die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

	Aussen befanden sich um					Innen um
	8 St.	$8^1/_2$ St.	9 St.	$9^1/_2$ St.	10 St.	10
ccm =	196	197,5	198,5	200	200	48
ilberverbrauch in ccm . . .	50,4	28,8	18	11	7,9	17,3
KCl in g . . .	0,376	0,2151	0,138	0,0821	0,0589	0,1291
rocentgehalt an KCl	0,1909	0,1085	0,0693	0,0412	0,0294	0,269
a =	19,09	10,86	6,93	4,12	2,94	26,9
$100 = a$ =	80,91	89,14	93,07	95,88	97,06	73,91
s =	1,0014	1,00085	1,0006	1,00041	1,00032	1,0075
s_1 =	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
s_2 =	1,00015	1,000135	1,00014	1,00014	1,00014	1,0188
rocentgehalt an Zucker . . .	0,0385	0,03469	0,036	0,036	0,0359	4,83
halt an Zucker in g	0,061053	0,06092	0,06633	0,068684	0,069357	1,7139

1) Graham, l. c. p. 19.

Temp. 17°. Schweinsblase luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker. Die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

	Aussen wurden entnommen				Innen um
	9 St.	10 St.	11 St.	12 St.	12 St.
ccm =	200	200	200	200	41
Inhalt an KCl in g .	0,3282	0,1875	0,1343	0,1130	0,2387
Procentgeh. an KCl .	0,1641	0,0937	0,0671	0,0565	0,582
a =	16,41	9,37	6,71	5,65	58,2
$100 - a$ =	83,59	90,63	93,29	94,35	41,6
s =	1,0013	1,0007	1,0006	1,0005	1,0124
s_1 =	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
s_2 =	1,00024	1,00018	1,00015	1,000125	1,0166
Procentgeh. an Zucker	0,0617	0,0462	0,0385	0,03212	4,244
Inhalt an Zucker in g	0,10315	0,083742	0,07183	0,06061	0,7236

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen, luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker; die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

	Aussen wurden entnommen um				Innen um
	9 St.	10 St.	11 St.	12 St.	12 St.
ccm	196	198	199	200	48
Silberverbr. in ccm .	72,6	34,5	13	7	7
KCl in Grammen .	9,5409	0,2573	0,097	0,0522	0,0522
Procentgeh. an KCl .	0,276	0,130	0,0487	0,0261	0,1087
a =	27,6	13	4,87	2,61	10,87
$100 - a$ =	72,4	87	95,13	97,39	89,13
s =	1,00203	1,00105	1,0005	1,0003	1,0064
s_1 =	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
s_2 =	1,00026	1,000224	1,00018	1,00013	1,0063
Procentgeh. an Zucker	0,0668	0,0575	0,0464	0,0334	1,619
Inhalt an Zucker in g	0,09458	0,09907	0,08779	0,065056	0,6764

Im ganzen wurde also an KCl gefunden: 0,9996 g
„ „ „ „ „ Zucker „ 1,0139 g.

Temp. 17°. Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker; die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

	Aussen wurden entnommen um				Innen um
	9 St.	10 St.	11 St.	12 St.	12 St.
ccm	198,5	199	199,5	200	43
Silberverbr. in ccm	36,5	24,5	17,5	13	42,5
KCl in Grammen	0,2723	0,1827	0,1305	0,0970	0,3170
Proc. Geh. an KCl	0,1371	0,0918	0,0654	0,0485	0,7372
$a =$	13,71	9,18	6,54	4,85	73,72
$100 - a =$	86,29	90,82	93,46	95,15	26,28
$s =$	1,00102	1,00073	1,00054	1,0004	1,01325
$s_1 =$	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
$s_2 =$	1,000125	1,000125	1,000107	1,000083	1,0293
Proc.-Gh. a. Zucker	0,03097	0,03097	0,0275	0,02132	7,394
Inh. a. Zucker in g	0,005273	0,05535	0,050962	0,04147	0,82582

Im ganzen wurde also an KCl gefunden: 0,9995 g
„ „ „ „ „ Zucker „ 1,02633 g.

Die vorliegenden Versuche, die aus einer grösseren Anzahl angestellter ausgewählt sind, zeigen, dass auch verhältnissmässig rasch diffundirende Körper, also die sogenannten Krystalloide, durch Dialyse voneinander getrennt werden können. Dies ist natürlich umso vollständiger und schneller möglich und mit umso geringerem, gleichzeitigem Uebertritt des schwächer diosmirenden Körpers verbunden, je weiter die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden im Gemische befindlichen Stoffe auseinander liegen.

Der Trennungsvorgang wird im allgemeinen durch den Umstand begünstigt, dass sich die Diffusionsschnelligkeit der einzelnen Stoffe im Lösungsgemisch meist zu Gunsten des rascher diosmirenden Körpers verschiebt, und dies umso mehr, je grösser der Unterschied der Geschwindigkeiten ist, mit welcher die einzelnen Stoffe für sich diosmiren. Letzteres Verhältniss glaubte man früher durch die „Diffusionsconstanten" ein- für allemal ausdrücken zu können. So gab Graham[1]) für die Diffusionsgeschwindigkeiten einer 2proc.

1) Graham, Lieb. Ann. **121**. p. 36. 1862.

NaCl und einer 2 proc. Rohrzuckerlösung das Verhältniss: 1:0,472 an. Voit[1]) und Beilstein berechneten die Diffusionsconstanten für Zucker, ClNa und ClK = 0,314 = 1,74:2,074. Dagegen wurde, wie schon erwähnt, in neuester Zeit von v. Wroblewski[2]) nachgewiesen, „dass eine eigentliche Diffusionsconstante nicht existire, sich vielmehr in jedem speciellen Falle der Versuchsanordnung auch specielle Werthe ergeben." Letztere Anschauung bestätigt sich auch durch meine Versuche.

So ergibt sich die Diffusionsschnelligkeit von NaCl aus den Tabellen p. 14, 15, 24, 29, 31, wenn man die Menge Zucker, welche in 6 Stunden durch Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier diffundirte, mit jener Menge NaCl als Einheit vergleicht, welche in 6, 4, 2, 1 Stunden durch Goldschlägerhäutchen diosmirte, 1,9, 2,5, 4,5, 7,2 mal so gross und bei der Diffusion durch Pergamentpapier 3, 5,7, 6, 6,9 mal so gross, als die von Rohrzucker. Bei gleicher Concentration beider Stoffe (NaCl und Zucker 5 Proc.) traten aus dem Lösungsgemisch durch gewöhnliches Pergamentpapier 4,8 und durch luftleeres Pergamentpapier 5,4 mal soviel g NaCl als Zucker.

Aus einem Lösungsgemisch, das KCl und Zucker zu je 5 Proc. enthielt, diffundirte durch gewöhnliches Pergamentpapier während der ersten Stunde 5,3 mal und durch luftleeres Goldschlägerhäutchen 5,7 mal soviel KCl als Zucker.

Haben die beiden Lösungen des Lösungsgemisches ungleichen Procentgehalt, so tritt, wenn der langsamer diosmirende Stoff mit mehr Procenten vorhanden ist, diese Herabminderung der demselben zukommenden Diffusionsgeschwindigkeit in erhöhtem Grade auf. Wenn es sich um Reinigung einer Lösung von Salzen u. s. w. oder um Bestimmung von Arsenik und dergleichen in einer Flüssigkeit handelt, ist dies immer der Fall. So trat aus dem Lösungsgemisch, das aus 10 Proc. Zucker und 5 Proc. KCl zusammengesetzt war, während der ersten halben Stunde mehr als sechsmal und während der dritten halben Stunde noch mehr

1) Voit u. Beilstein, Pogg. Ann. **130.** p. 233, 423. 1867.
2) v. Wroblewski, Wied. Ann **13.** p. 607. 1881.

als zweimal soviel KCl aus, als Zucker, obwohl jetzt die Flüssigkeit oben nur mehr 2 Proc. ClK und noch 9,5 Proc. Zucker enthielt.

Bei Diffusionsversuchen mit Lösungsgemischen in überstehendes Wasser, ohne Diaphragma, constatirt schon Graham[1]), „dass die Ungleichheit in dem Diffusionsvermögen bei gemischten Salzen vergrössert ist, und die wirklich eintretende Scheidung derselben somit diejenige übertrifft, welche man nach dem relativen Diffusionsvermögen der gemischten Substanzen erwarten sollte, und deutet später an, dass dazwischen gebrachte Scheidewände diesen Umstand nicht ändern dürften.

Doch ist die Vermehrung des Scheidungsvermögens zweier Stoffe bei der reinen Hydrodiffusion grösser als bei Anwendung eines Diaphragmas, weil in ersterem Falle die obersten Schichten den rascher diffundirenden Körper in grossem Ueberschuss enthalten und durch Herausheben derselben mittelst der Pipette also die Menge des einen Stoffes beträchtlich verkleinert wird, während vom schwächer diosmirenden Körper nur ein viel kleineres Quantum bis in die obersten Schichten vordringt und infolge dessen mit entnommen wird. So fand Graham[2]) in den oberen 6 von 16 Schichten zusammen 72 Proc. KCl und nur 28 Proc. NaCl.

Bei der Diffusion durch ein Diaphragma muss dagegen der Gesammtinhalt der äusseren Flüssigkeit untersucht werden, ohne dass nach einzelnen Schichten unterschieden werden könnte. Es stellt sich also das Verhältniss ähnlich, wie wenn bei reiner Hydrodiffusion sämmtliche aufgelagerte Schichten zugleich abgeschöpft und ihr Gesammtinhalt bestimmt würde. Allerdings erfordert die Scheidung mittelst reiner Hydrodiffusion viel grössere experimentelle Sorgfalt und verhältnissmässig lange Zeit, bis ein entsprechendes Quantum des diffusibleren Stoffes in die obersten Schichten gelangt ist.

1) Graham, l. c. p. 19, 30.
2) Graham, l. c. p. 20.

Sollen dagegen zwei Stoffe, welche beide eine beträchtliche Diffusionsgeschwindigkeit besitzen, durch Gefässdiffusion, also im Dialysator getrennt werden, so empfiehlt es sich, das äussere Wasser in möglichst kurzen Zeiträumen zu wechseln. Denn die Concentration der äusseren Flüssigkeit nimmt in Bezug auf den diffusiblen Stoff rascher zu, als in Hinsicht auf den weniger diffusibeln, und verlangsamt deshalb alsbald den ferneren Uebergang des ersteren mehr, als den des letzteren.

Je höher der Permeabilitätscoëfficient des betreffenden Diaphragmas ist, in desto geringeren Zwischenräumen ist natürlich die Erneuerung der äusseren Flüssigkeit angezeigt. Ist bei Pergamentpapier einstündige Erneuerung hinreichend, so ist dem entsprechend bei Goldschlägerhäutchen halbstündige empfehlenswerth. Letzteres Diaphragma gestattet überhaupt die schnellste Entfernung des diffusibleren Stoffes. So war bei Anwendung desselben und einstündigem Wechsel der äusseren Flüssigkeit nach vierstündiger Dialyse der ursprünglich 5 Proc. betragende KCl-Gehalt des zu trennenden Lösungsgemisches auf $^1/_{10}$ Proc. — bei Anwendung von Pergamentpapier unter den gleichen Umständen aber erst auf $^7/_{10}$ Proc. herabgesunken. Dabei waren bei Pergamentpapier 18 Proc. und bei Goldschlägerhäutchen 33 Proc. Zucker durchgegangen. Bei der Dialyse durch Goldschlägerhäutchen und halbstündigem Wechsel der äusseren Flüssigkeit war der Procentgehalt eines ursprünglich 5 Proc. KCl enthaltenden Lösungsgemisches nach $2^1/_2$ Stunden auf 0,27 Proc. herabgesunken, während gleichzeitig von den vorhandenen 2 g Zucker nur 0,29 g diffundirt waren.

Aenderung der Temperatur wirkt bei Gebrauch einer Scheidewand viel weniger auf die Trennung ein, als bei reiner Hydrodiffusion, und waren deshalb die geringen Temperaturschwankungen während meiner Versuche von keinem bemerkenswerthen Einfluss auf deren Resultate.

Der luftfreie Zustand eines Diaphragmas beschleunigt im allgemeinen mehr den Durchgang des diffusibleren Stoffes und begünstigt infolge dessen die Trennung. Es ist dies auch leicht verständlich, da durch die Evacuation ja nur die

relativ kleinsten capillaren Räume den schon früher für die Diffusion in Betracht kommenden hinzugefügt werden.

Was die Mengen des in jedem einzelnen Zeitabschnitt übertretenden, langsamer diffundirenden Stoffes betrifft, so wirken auf die ursprüngliche relative Diffusionsgeschwindigkeit desselben offenbar drei Hauptfactoren in verschiedenem Sinne modificirend ein. Vermindernd wirkt der Umstand, dass, weil — wie schon Graham annahm — die einzelnen Molecüle der in der Lösung befindlichen Körper für sich diosmiren, die des diffusibleren denen des langsamer diosmirenden Stoffes auch einen Theil der Poren und intertragmatischen Zwischenräume verlegen und zur eigenen Diffusion in Anspruch nehmen, welche den letzteren ausserdem vermöge ihrer Molecularbeschaffenheit offen gestanden wären.

Gleichviel ob nun diese Erscheinung ihre Hauptursache nur in der verschieden grossen räumlichen Ausdehnung der Molecüle hat, wie es Traube[1]) wenigstens für amorphe gegenüber krystallisirenden Körpern annimmt, oder in der verschieden grossen Anziehung, resp. Abstossung zwischen Wasser und Diaphragma einerseits und den gelösten Stoffen andererseits, wie Pfeffer[2]) und Willibald Schmidt[3]) behaupten, soviel ist sicher, dass sie als die Trennung beträchtlich förderndes Element fast immer beobachtet werden konnte.

Andererseits ist zu erwarten, dass, weil bei fortgesetzter Erneuerung der äusseren Flüssigkeit der Procentgehalt des Lösungsgemisches im Dialysator in Bezug auf den schneller diosmirenden Stoff bald sehr klein wird, deshalb später ein grösserer Bruchtheil des weniger rasch diosmirenden Körpers auszutreten vermag. Je weniger Molecüle des ersteren nämlich sich noch in der oberen Lösung befinden, umso mehrere der im gegebenen Falle für beide Stoffe vorhandenen, molecularen und capillaren Durchgangsgelegenheiten, deren sich anfangs jene, vermöge ihrer durch was immer veranlassten grösseren Diffusionsgeschwindigkeit bemächtigt hatten,

1) Traube, Reichert's u. Du Bois Reymond's Archiv f. Anatomie. 1867. p. 131.

2) Pfeffer, l. c. p. 43.

3) W. Schmidt, Pogg. Ann. **114.** p. 386. 1861.

werden nun wieder für den langsamer diosmirenden Körper frei.

Dazu kommt ferner, dass besonders bei Diaphragmen mit grosser Permeabilität schon nach ein paarmaliger Erneuerung auch der Procentgehalt des langsamer diosmirenden Stoffes, wenn auch nur in geringem Grade, vermindert wird, und dieser Umstand wieder als die fernere Diffusionsgeschwindigkeit vermindernd in Betracht gezogen werden muss. Natürlich überwiegt bei fortgesetzter Erneuerung dieser letztere Factor die beiden Vorhergehenden von einem gewissen Zeitpunkt an, und die Mengen des durchgegangenen, schwächer diosmirenden Körpers werden nun constant kleiner. Doch dürfte es nicht leicht gelingen, in diese von so verschiedenen Factoren bedingte, verwickelte Function wünschenswerthe Klarheit zu bringen.

Ich gehe nun über zu dem letzten Theil meiner Versuche, welche die Trennung von solchen Lösungsgemischen zum Gegenstand hatten, in denen der eine Körper grosses, der andere relativ kleines Diffusionsvermögen besitzt, also zur Trennung von Krystalloiden und Colloiden im Sinne Graham's. Auch hier bildete der Einfluss der Erneuerung der äusseren Flüssigkeit, sowie der Anwendung von luftfreien gegenüber gewöhnlichen Diaphragmen — in erster Linie natürlich Goldschlägerhäutchen — Hauptgegenstand der Untersuchung, obwohl auch der dem Stoffübertritt entgegengesetzten Wasserbewegung, der Endosmose, volle Beachtung geschenkt wurde.

Temp. 16—17°. Thon, luftleer, belegt. 3.24 Stunden mit 15 ccm fünfproc. Gummi und

	15 ccm 5-proc. KCl		15 ccm 5-proc. NaCl	
	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	30	150	30	150
entnommen	34	146	34	146
Silberverbrauch in ccm . . .	33	68	45,1	83,2
Inhalt an KCl in Grammen .	0,2462	0,5073	0,2652	0,4704
Procentgehalt an KCl . . .	0,7241	0,3475	0,78	0,3222

	15 ccm 5-proc. KCl		15 ccm 5-proc. NaCl	
	Innen	Aussen	Innen	Aussen
a =	72,41	34,75	78	32,22
$100 - a$ =	27,59	65,25	22	67,78
s =	1,0127	1,00233	1,0135	1,0023
s_1 =	1,0067	1,0067	1,0073	1,0073
s_2 =	1,0285	0,9998 = 1	1,0361	0,9998
Procentgehalt d. $100 - a$ ccm an Gummi	7,91315	innerhalb der Fehlergrenze, also der Inhalt an ClK = 0	10,055	Also:
Inhalt an Gummi in Grammen	0,74326		0,7521	NaCl = 0

Temp. 16—17°. Thon, 5.24 Stunden, belegt mit 15 ccm fünfproc. NaCl und 15 ccm fünfproc. Gerbsäure.

	luftleer		nicht luftleer	
	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	30	150	30	150
entnommen	39	141	32	148
Silberverbrauch in ccm	32,2	95	34,5	93
Inhalt an NaCl in Grammen .	0,1894	0,5586	0,2027	0,5435
Procentgehalt an KCl	0,485	0,396	0,6334	0,3672
a =	48,5	39,6	63,34	36,72
$100 - a$ =	51,5	60,4	36,66	63,28
s =	1,0075	1,0025	1,0094	1,0026
s_1 =	1,0073	1,0073	1,0073	1,0073
s_2 =	1,0076	1,9993	1,013	0,9998
Proc.-Geh. d. $100 - a$ ccm a. Gerbs.	1,9	Also Gerbsäure nicht	3,325	Gerbsäure nicht
Inhalt an Gerbsäure in Grammen	0,3808	nachweisbar	0,3812	nachweisbar

Temp. 15—17°. Thon luftleer, belegt mit 15 ccm fünfproc. NaCl und 15 ccm fünfproc. Gummi.

Die äussere Flüssigkeit 150 ccm wurde nach je 4 24 Stunden erneuert; da Vorversuche bereits ergeben hatten, dass in dieser Zeit merkbare Mengen Gummi nicht austraten, wurde nur das übergetretene NaCl bestimmt und erst zuletzt der Inhalt analysirt.

Es waren	nach	4	Tagen	0,5213 g	ausgetreten	
„	„	8	„	0,1454	„	„
„	„	12	„	0,0572	„	„
„	„	16	„	0,026	„	„
„	„	20	„	0,011	„	„
Innen	„	20	„	0,05	„	vorhanden
				0,7659 g		

Da nach 20 Tagen innen 41 ccm waren, ergibt sich der Procentgehalt an NaCl = 0,012; derselbe ist also während dieser Zeit um das Vierzigfache verringert worden = a = 1,2, 100 − a = 98,8, s = 1,0065; s_1 = 1,0073; s_2 = 1,00644. Proc.-Gehalt an Gummi: 1,84799; Inhalt an Gummi: 0,74858. Die ursprünglich in dem Thondialysator vorhandenen 0,75 g Gummi konnten also nach 20tägiger Dialyse noch fast vollständig nachgewiesen werden. Da somit während eines Zeitraumes, der hinreicht, um den bei weitem grössten Theil des Salzes zu entfernen, Stoffe, deren Diffusionsgeschwindigkeit eine relativ sehr geringe ist, gar nicht oder nur in verschwindend kleinen Quantitäten austreten, so ist unter gewissen Bedingungen auch die Dialyse solcher Lösungen, welche organische Häute leicht zerstören würden, durch Thondialysatoren empfehlenswerth.

Temp. 16°. Sandstein luftleer, belegt 4.24 Stunden mit fünfproc. Gerbsäure und fünfproc. Zucker.

	Innen	Aussen
belegt mit 20 ccm Gerbs. u. 20 ccm Zucker	40	200
entnommen	49	191
specifisches Gewicht der Gesammtlösung .	s = 1,0139	1,0005
spec. Gewicht der Lösung nach Fällung der Gerbsäure nach Hammer[1])	s_1 = 1,0061	1,0005
das durch Subtraction erhaltene spec. Gew. der Gerbsäurelösung allein	s_2 = 1,0078	1,0005
aus s_1 berechn. Procentgehalt der Zuckerlös.	1,568	0,123
Inhalt an Zucker in Grammen	0,7683	0,235
		Aussen
aus s_2 berechneter Procentgehalt der Gerbsäurelösung	1,95	konnte Gerbsäure nicht nachgewiesen werden
Inhalt an Gerbsäure in Grammen	0,946	

Temp. 16—17°. Thon luftleer, belegt 24 Stunden mit 15 ccm fünfproc. HCl und 15 ccm fünfproc. Gummi.

	Innen	Aussen
belegt	30	150
entnommen	36	144
Silberverbrauch in ccm	86	118
HCl in g	0,31612	0,4338
Procentgehalt an HCl	0,6872	0,3013

1) Fresenius, Anleit. z. quantitativen Analyse. 4. Aufl. p. 840.

		Innen	Aussen
	a =	68,72	Aussen
	$100 - a$ =	31,28	war Gummi
	s =	1,0115	nicht nach-
sp. Gew. der 1 Proc. HCl-Lösung	s_1 =	1,0047	weisbar
	s_2 =	1,0235	
Procentgehalt d. $100 - a$ ccm an Gummi		6,65258	
Inhalt an Gummi in Grammen . . .		0,74915	

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi; die äussere Flüssigkeit, 200 ccm, wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Silberverbr. in ccm	Inhalt an NaCl. in g	Relatives Diffusat
$8^1/_2$	60	0,3528	0,353
9	38	0,2234	0,344
$9^1/_2$	24,5	0,1440	0,338
10	16	0,0948	0,330
$10^1/_2$	10,5	0,0617	0,325
11	7	0,04116	0,326
$11^1/_2$	5	0,02940	0,335
12	3,6	0,02117	0,343
$12^1/_2$	2,6	0,01531	0,370
Innen $12^1/_2$	4,3	0,02528	
		0,99902 g	

Taf. II Fig. 10.

Innen befanden sich 46 ccm; also ergibt sich der Procentgehalt gleich:

$0{,}055$; $a = 5{,}5$: $100 - a = 94{,}5$;
$s = 1{,}0084$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}00773$,
Procentgehalt an Gummi = 2,43784;
Inhalt an Gummi in Gr. = 0,9589.

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi. 4 St.

belegt	40—200
entnommen	46—194
Aussen.	
Silberverbr. in ccm . .	131
Inhalt an NaCl in g . .	0,772
Procentgehalt an NaCl .	0,397
$s = 1{,}00292$.	
Also sind keine nachweisbaren Mengen Gummi ausgetreten.	

Innen.	
Silberverbrauch in ccm .	39
Inhalt an NaCl in g . .	0,226
Procentgehalt an NaCl .	0,4913
$a = 49{,}13$; $100 - a = 50{,}87$	
$s = 1{,}0114$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}0148$.	
Procentgeh. d. $100 - a$ ccm an Gummi	4,1979
Inhalt an Gummi in g .	0,9817

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 20 ccm, fünfproc. Gummi und 20 ccm fünfproc. NaCl; die äussere Flüssigkeit, 200 ccm, wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Silberverbr. in ccm	Inh. an NaCl in g	Relatives Diffusat
8	54	0,3175	0,318
$8^1/_2$	35,5	0,2087	0,307
9	24	0,1411	0,297
$9^1/_2$	16,5	0,0970	0,292
10	11,5	0,0676	0,287
$10^1/_2$	8	0,04704	0,280
11	6	0,03528	0,290
$11^1/_2$	4,4	0,02587	0,303
12	3,2	0,01882	0,316
Innen	7	0,04116	
		1,00007 g	

Innen befanden sich 44 ccm, also ergibt sich der Procentgehalt an NaCl:

$$0{,}0935; \quad a = 9{,}35; \quad 100 - a = 90{,}65;$$
$$s = 1{,}0089; \quad s_1 = 1{,}0073; \quad s_2 = 1{,}00901;$$

Procentgehalt der $100 - a$ ccm an Gummi = 2,58008. Inhalt an Gummi in g = 1,0291.

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. Gummi und 20 ccm fünfproc. NaCl; 4 Stunden.

belegt	40—200
entnommen	45—195
Aussen.	
Silberverbr. in ccm . .	126
Inh. an NaCl in g . . .	0,742
Procentgehalt an NaCl .	0,38
$s = 1{,}0028.$	
Gummi nicht nachweisbar.	

Innen.	
Silberverbrauch in ccm .	44
Inhalt an NaCl in g . .	0,258
Procentgehalt an NaCl .	0,5733
$a = 57{,}33; \quad 100 - a = 42{,}67$	
$s = 1{,}012; \; s_1 = 1{,}0073; \; s_2 = 1{,}0182.$	
Procentgehalt d. $100 - a$ ccm an Gummi	5,1722
Inhalt an Gummi in g . .	0,9932

Temp. 17°. Pergamentpapier luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi; die äussere Flüssigkeit, 200 ccm, wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Silberverbr. in ccm	Inh. an NaCl in g	Relatives Diffusat
$8^1/_2$	34	0,1999	0,200
9	26,5	0,1558	0,195
$9^1/_2$	21	0,1235	0,190
10	16	0,0941	0,181
$10^1/_2$	12,5	0,0734	0,172
11	10	0,0588	0,160
$11^1/_2$	8,5	0,04998	0,170
12	7,5	0,0441	0,181
$12^1/_2$	6,6	0,0388	0,194
Innen	27,4	0,01611	
		1,0015 g	

Innen befanden sich 44 ccm; also ergibt sich der Procentgehalt an NaCl:

$= 0{,}3661$; $a = 36{,}61$; $100 - a = 63{,}39$;

$s = 1{,}0108$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}0128$.

Procentgehalt der $100 - a$ ccm = 3,6559 Proc. Gummi;

Inhalt an Gummi in g = 1,01962.

Temp. 17°. Pergamentpapier nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi. 4 St.

belegt . . . . . 40—200
entnommen . . . . 43,5—196,5

Aussen.

Silberverbr. in ccm . . 122,5
Inh. an NaCl in g . . 0,720
Procentgehalt an NaCl . 0,3679
$s = 1{,}0027$.
Gummi also nicht nachweisbar.

Innen.

Silberverbrauch in ccm . 47,5
Inh. an NaCl in g . . 0,279
Procentgeh. an NaCl . . 0,648
$a = 64{,}8$; $100 - a = 35{,}2$
$s = 1{,}0127$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}00229$.
Procentgeh. d. $100 - a$ ccm in Gummi 6,3733
Inhalt an Gummi in g . 0,99298

Temp. 17°. Pergamentpapier nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl u. 20 ccm fünfproc. Gummi; die äussere Flüssigkeit 200 ccm wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Silberverbr. in	Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
8	29	0,1705	0,170
$8^1/_2$	23	0,1350	0,163
9	18	0,1058	0,153
$9^1/_2$	14,8	0,0869	0,148
10	12	0,0705	0,140
$10^1/_2$	10	0,0588	0,136
11	9	0,0529	0,142
$11^1/_2$	8,2	0,0482	0,151
12	7,5	0,0441	0,163
Innen	38,5	0,2263	
		0,9990	

Taf. II Fig. 12.

Innen befanden sich 42 ccm; also ergibt sich der Procentgehalt von NaCl = :

0,5388; $a = 53{,}88$; $100 - a = 46{,}22$,
$s = 1{,}0116$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}0189$;

Procentgehalt der $100 - a$ ccm an Gummi = 5,14131; Inhalt an Gummi in g = 0,99803.

Temp. 17°. Pergamentpapier nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi 4 Stunden.

belegt	40—200	Innen	
entnommen	41,5—198,5	Silberverbr. in ccm . . .	57,5
		Inhalt an NaCl in g . .	0,338
Aussen		Procentgeh. an NaCl . .	0,8014
Silberverbr. in ccm . .	112,5	$a = 80{,}14$; $100 - a = 19{,}86$;	
Inhalt an NaCl	0,663	$s = 1{,}014$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}042$;	
Procentgeh. an NaCl . .	0,334	Procentgeh. d. $100 - a$ ccm	
$s =$	1,00245	an Gummi =	11,8189
Gummi also nicht nachweisbar.		Inhalt an Gummi in g .	0,9954

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi, die äussere Flüssigkeit 200 ccm wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	ccm	Silberverbr. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
9	196,5	90,9	0,5344	0,535
10	198	37,6	0,2211	0,476
11	199	17,8	0,1046	0,429
12	199,5	9,9	0,05801	0,418
1	200	6	0,03528	0,435
2	200	3,8	0,02234	0,486
Innen	47	4	0,02352	
			0,99925	Taf. II Fig. 11.

Für die Lösung innen ergibt sich der Procentgehalt an NaCl = 0,05; $a = 5$; $100 - a = 95$; $s = 1{,}008$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}00798$ Procentgehalt der $100 - a$ ccm an Gummi = 2,28687; Inhalt an Gummi in g = 1,02172.

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi, die äussere Flüssigkeit 200 ccm wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	ccm	Silberverbr. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
9	197,5	77,3	0,4545	0,455
10	198,5	37,1	0,2182	0,400
11	199	17,7	0,1041	0,320
12	199,5	12,4	0,0729	0,326
1	200	7,9	0,04645	0,310
2	200	6,8	0,03998	0,386
Innen	46	10,7	0,0629	
			0,99903	

Procentgeh. d. inneren Lös. an NaCl 0,1367; $a = 13{,}67$, $100 - a = 86{,}33$, $s = 1{,}0088$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}00898$.

Procentgeh. d. $100 - a$ ccm an Gummi = 2,715; Inh. an Gummi in g 1,0212.

Temp. 17°. Pergamentpapier, luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi: die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	ccm	Silberverbr. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
9	198	51	0,29988	0,300
10	198,5	35,5	0,2087	0,299
11	199	24	0,1411	0,287
12	200	16,5	0,0970	0,277
1	200	11	0,0647	0,279
2	200	9,5	0,05586	0,297
Innen	44,5	22,5	0,1323	
			0,99954	

Procentgehalt der inneren Lösung an NaCl = 0,2973, $a = 29{,}73$; $100 - a = 70{,}27$; $s = 1{,}0105$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}0118$; Procentgehalt der $100 - a$ ccm in Gummi = 3,2845; Inhalt an Gummi in Grammen = 0,9908.

Temp. 17°. Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi; die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	ccm	Silberverbr. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
9	198,5	43	0,2528	0,253
10	199	31,4	0,1825	0,248
11	199,5	22	0,1294	0,220
12	200	15	0,0882	0,200
1	200	13,5	0,0793	0,230
2	200	12	0,0706	0,266
Innen	42,5	33	0,194	
			0,9995	

Taf. II Fig. 13.

Procentgehalt der inneren Flüssigkeit an NaCl = 0,4564; $a = 45{,}64$; $100 = a - 54{,}36$; $s = 1{,}0116$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}01524$; Procentgehalt der $100 - a$ ccm an Gummi = 4,34167; Inhalt an Gummi in Grammen = 1,003 066.

Goldschlägerhäutchen, Pergamentpapier, belegt mit 20 ccm fünfproc. Harnstoff und 20 ccm fünfproc. Gummi: die äussere Flüssigkeit wurde am Ende der ersten halben Stunde und dann nach je $1^1/_2$ Stunden erneuert.

		luftleer	nicht luftleer	luftleer	nicht luftleer
Harnstoff der äusseren Flüssigkeit in Grammen bestimmt mittelst salpetersaurem Quecksilberoxyd entnommen um	$8^1/_2$	0,204	0,18	0,12	0,11
	10	0,39	0,34	0,29	0,25
	$11^1/_2$	0,19	0,20	0,23	0,20
	1	0,10	0,13	0,155	0,14
	Innen	0,14	0,17	0,235	0,32
		1,024	1,02	1,03	1,02
Anzahl d. ccm d. äusser. Flüssigkeit		46	45,5	43	41,5
Procentgehalt d. inneren Flüssigkeit an Harnstoff		0,3043	0,378	0,5465	0,771
$a =$		30,43	37,8	54,65	71,1
$100 - a =$		69,57	62,2	45,35	22,9
$s =$		1,0083	1,0087	1,0098	1,0106
spec. Gew. d. einproc. Harnstoffl. $s_1 =$		1,0028	1,0028	1,0028	1,0028
$s_2 =$		1,0107	1,0123	1,0186	1,038
Proc.-Geh. d. $100 - a$ ccm a. Harnstoff		3,059	3,51257	5,24415	10,702
Inhalt an Gummi in Grammen		0,97916	0,9944	1,00311	1,01609

Goldschlägerhäutchen, luftleer, Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. Harnstoff und 20 ccm fünfproc. Gummi, während 12 Stunden bei 17°.

	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	40	200	40	200
entnommen	47	193	42	198
Inh. an Harnstoff in g	0,1927	0,7913	0,2895	0,7128
Proc.-Geh. an Harnst.	0,41	0,41	0,6893	0,363
$a = 41$; $100 - a =$	59	$s = 1{,}00125$	$a = 68{,}93$	Gummi
$s =$	1,0083	Gummi nicht	$100 - a = 31{,}07$	nicht
$s_1 =$	1,0028	nachweisbar	$s =$ 1,0104	nachweis-
$s_2 =$	1,0121		$s_2 =$ 1,027	bar
Procentgeh. d. $100 - a$ ccm an Gummi	3,4561		7,63003	
Inhalt an Gummi in g	0,95838		0,99568	

Goldschlägerhäutchen, Pergamentpapier, belegt mit 20 ccm fünfproc. Harnstoff und 20 ccm fünfproc. Gummi, während 5 Stunden bei 17°.

	luftleer	nicht luftleer	luftleer	nicht luftleer
belegt	40—200	40—200	40—200	40—200
entnommen	45—195	44—196	42,5—197,5	41—199
Inh. an Harnstoff in g {	0,335 innen	0,367	0,41	0,514
	0,685 aussen	0,66	0,6	0,51
Procentgeh. an Harnstoff	0,351 aussen	0,337	0,3	0,256
s =	1,001 aussen	1,00095	1,00085	1,0007
Procentgeh. an Harnstoff	0,7444 innen	0,8182	0,96	1,254
a =	74,44	81,82	9,6	12,54
$100 - a$ =	25,56	18,18	90,4	87,46
innen s =	1,009	1,0096	1,0109	1,012
s_1 =	1,0028	1,0028	1,0281 d. 10 Proc.-Lös.	1,0281
s_2 =	1,0299	1,0414	1,009	1,0097
Procentgeh. d. $100 - a$ ccm an Gummi	8,4399	11,6515	2,57724	2,7766
Inhalt an Gummi in g .	0,9824	0,97652	0,9902	0,9716

Goldschlägerhäutchen, luftleer, Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gerbsäure; die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

	Silberverb. in ccm	Inh. an NaCl in g	Relat. Diffus.	S.-V. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relat. Diffus.
aussen um 9	62	0,3646	0,365	30	0,1764	0,177
10	38	0,2237	0,352	24	0,1411	0,171
11	24	0,1411	0,343	19	0,1117	0,164
12	15,5	0,0911	0,337	15	0,0882	0,154
1	10	0,0588	0,328	11,5	0,0676	0,140
2	7	0,04116	0,341	9,5	0,05586	0,133
innen um 2	13,5	0,0805		61	0,3587	
		1,00096			0,99956	
Volumen d. inneren Flüssigkeit 51 ccm					45 ccm	
Procentgehalt an NaCl . . . 0,1576					0,797	
$a = 15{,}76$; $100 - a = 84{,}24$					$a = 79{,}7$	
					$100 - a = 20{,}3$	
		s = 1,0091			1,0157	
		s_1 = 1,0073			1,0073	
		s_2 = 1,0093			1,044	

		S.-V. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relat. Diffus.
Proc.-Geh. d. 100 — *a* ccm an Gerbsäure	2,375		11,05	
Inhalt an Gerbsäure in g . .	1,021		1,0099	

Goldschlägerhäutchen, luftleer, Pergamentpapier, luftleer, belegt 3.24 Stunden mit 20 ccm fünfproc: Zucker und 20 ccm 2,5-proc. Gerbsäure. Temp. 16—18°.

	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	40	200	40	200
entnommen	76	164	84	156
spec. Gew. des Lösungsgemisches	1,00389	1,00175	1,0038	1,00156
spec. Gew. nach Füllung d. Gerbsäure s_1 für Zucker	1,00165	1,0016	1,0016	1,00156
Hieraus ber. spec. Gew. d. Gerbsäure	1,00224	1,00015	1,002	1,00009
Procentgehalt an Zucker . . .	0,422	0,411	0,411	0,3949
Inhalt an Zucker in Grammen .	0,3208	0,662	0,3452	0,61607
Procentgehalt an Gerbsäure . .	0,56	0,0375	0,55	0,0225
Inhalt an Gerbsäure in Grammen	0,4256	0,0615	0,462	0,0352
Gesammtinhalt an Zucker . . .	0,9828		0,9612	
Gesammtinhalt an Gerbsäure . .	0,4871		0,4972	

Goldschlägerhäutchen, luftleer, Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt 3.24 Stunden mit 20 ccm fünfproc. Zucker und 20 ccm 2,5-proc. Gummi. Temp. 16—18°.

	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	40	200	40	200
entnommen	62	178	50	190
spec. Gew. des Lösungsgemisches .	1,0024	1,00168	1,0047	1,00164
Procentgeh. an Zucker bestimmt mittelst d. Saccharimet. v. Mitscherlich	0,411	0,40606	0,411	0,4086
Inhalt an Zucker in Grammen . .	0,251	0,7228	0,2055	0,7764
spec. Gew. der Zuckerlösung . .	1,0016	1,00158	1,0016	1,00159
spec. Gew. der Gummilösung . .	1,0026	1,0001	1,0031	1,00005
Procentgehalt an Gummi	0,7484	0,0288	0,8920	0,0144
Inhalt an Gummi in Grammen . .	0,464	0,0513	0,446	0,0274
Gesammtinhalt an Zucker	0,9738		0,9819	
Gesammtinhalt an Gummi . . .	0,5153		0,4734	

Einige der vorstehenden Untersuchungen sind auf beifolgender Tafel graphisch dargestellt. Die Curven wurden erhalten, indem der nach je $^1/_2$ oder 1 Stunde neu erhaltene Procentgehalt von NaCl als Abscisse, das zugehörige relative Diffusat als Ordinate aufgetragen wurde. Die Figuren beziehen sich auf die folgenden Resultate, Nr. 8 Goldschlägerhäutchen, belegt mit fünfproc. NaCl, relatives Diffusat bei halbstündiger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit, Nr. 9 Nicht luftleeres Pergamentpapier, belegt mit fünfprocent. NaCl, bei einstündiger Erneuerung, Nr. 10 Luftleeres Goldschlägerhäutchen mit fünfproc. Gummi und fünfproc. NaCl, Diffusat an NaCl bei halbstündiger Erneuerung, Nr. 11 Dasselbe bei einstündiger Erneuerung; Nr. 12 und 13 Nicht luftleeres Pergamentpapier, Diffusat an NaCl bei halbstündiger und einstündiger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit.

Der erste Theil dieser Versuche, der die Trennung von Krystalloiden und Colloiden durch poröse Körper von geringer Permeabilität zum Gegenstand hatte, zeigte, dass durch Sandstein, Thon u. s. w., langsam diosmirende Stoffe, wie Gerbsäure und Gummi, in messbarer Menge überhaupt nicht austreten. Es würden sich also auch diese Diaphragmen (in erster Linie Thon) zur Dialyse eignen, wenn genügend Zeit zur Verfügung steht und die Aufstellung in einem gegen Verdunstung geschützten Raume erfolgt. Die Erneuerung der äusseren Flüssigkeit braucht hier, entsprechend der relativen Permeabilität dieser Stoffe, erst nach 48—96 Stunden vorgenommen zu werden.

Ungleich geeigneter und für Lösungen, welche organische Häute nicht zerstören, deshalb auch ausschliesslich empfehlenswerth, sind natürlich solche Diaphragmen, welche denselben Trennungseffect in viel kürzerer Zeit herbeiführen; denn wenn ein Lösungsgemisch so lange Zeit dem Luftzutritt ausgesetzt bleibt, wie es bei der Dialyse durch Thon u. s. w. nöthig ist, können in demselben leicht chemische Veränderungen und Umgestaltungen eintreten, welche sich bei kürzerer Zeitdauer der Dialyse noch nicht bemerkbar machen. Die schon früher erwähnten Factoren, welche bewirken, dass von zwei Stoffen eines Lösungsgemisches der für sich allein

schon rascher diffundirende seine Diffusionsgeschwindigkeit auf Kosten des anderen vermehrt, machen sich natürlich in erhöhtem Grade geltend, wenn die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten der in Lösung befindlichen Stoffe sehr weit auseinander liegen, wie z. B. bei Gummi und Gerbsäure einerseits und Salzen andererseits. Man kann deshalb bei entsprechender Versuchsanordnung in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit ein Lösungsgemisch von Salzen und rasch diffundirenden Stoffen überhaupt befreien.

Den raschesten Trennungseffect, den ich erzielte, ergab der Dialysator mit evacuirtem Goldschlägerhäutchen als Diaphragma, bei halbstündiger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit. Damit gelang es, schon binnen $4^1/_2$ Stunden die ursprünglich vorhandenen 1000 mg NaCl eines Lösungsgemisches, das 5 Proc. Gummi und 5 Proc. NaCl enthielt, auf 25 mg herabzumindern, also die Concentration des Lösungsgemisches hinsichtlich NaCl von 2,5 Proc. auf 0,053 Proc. zu verringern, während gleichzeitig noch keine nachweisbare Spur von Gummi austrat. War unter denselben Umständen das Goldschlägerhäutchen nicht evacuirt, so fanden sich am Schlusse des Versuches noch 41 mg NaCl in Lösung, bei Pergamentpapier in beiden Fällen 161 und 226 mg. Die vier Arten von Diaphragmen: Goldschlägerhäutchen — luftleer und nicht luftleer —, sowie Pergamentpapier — luftleer und nicht luftleer — ergaben also eine Herabminderung der 2,5 Proc. NaCl im Lösungsgemisch auf: 0,054 Proc.; 0,091; 0,366 Proc. und 0,53 Proc. Es hat also luftleeres Goldschlägerhäutchen die Concentration der oberen Lösung hinsichtlich NaCl gerade um zehnmal mehr verringert als gewöhnliches Pergamentpapier, wie es Graham benutzte.

Ich lasse eine Zusammenstellung folgen von den nach vierstündiger Dialyse erhaltenen Concentrationen an NaCl in einem Lösungsgemisch von 5 Proc. Gummi und 5 Proc. NaCl bei halbstündiger, einstündiger und ohne Erneuerung der äusseren Flüssigkeit.

Hieraus folgt klar, dass der Einfluss der Erneuerung der äusseren Flüssigkeit hauptsächlich durch das angewendete Diaphragma bedingt wird.

	Goldschlägerhäutchen		Pergamentpapier	
	luftleer	nicht luftleer	luftleer	nicht luftleer
Die Concentration innen war bei				
halbstündiger Erneuerung . .	0,088	0,136	0,45	0,643
bei einstündiger Erneuerung . .	0,11	0,32	0,575	0,81
ohne „ . .	0,49	0,573	0,64	0,814

Während bei luftleerem Goldschlägerhäutchen und vierstündiger Dialyse eine halbstündige Erneuerung der äusseren Flüssigkeit die ausgetretene NaCl-Menge um das $5^1/_2$fache vermehrt, findet sich bei gewöhnlichem Pergamentpapier nur $1^1/_4$ der Salzmenge aussen, welche auch ohne Erneuerung ausgetreten wäre. Gummi war in keinem Falle aussen nachweisbar.

Bei fünfproc. Harnstoff und fünfproc. Gummi wurden die 2,5 proc. Harnstoff des Lösungsgemisches binnen fünf Stunden durch viermalige und ohne Erneuerung der äusseren Flüssigkeit bei:

	Goldschlägerhäutchen		Pergamentpapier	
	luftleer	nicht luftleer	luftleer	nicht luftleer
herabgemindert auf	0,3 Proc.	0,37 Proc.	0,55 Proc.	0,77 Proc.
ohne Erneuerung	0,74 „	0,82 „	0,97 „	1,25 „

Der Einfluss der Erneuerung der äusseren Flüssigkeit hängt also auch von der Diffusionsgeschwindigkeit des diffusibleren Stoffes im Lösungsgemische ab und wächst mit der letzteren. Ebenso ist er — wie aus den Tabellen ersichtlich — bei luftleeren Diaphragmen beträchtlicher als bei gewöhnlichen, und im allgemeinen bei der Dialyse zweier Stoffe von verschiedener Diffusionsgeschwindigkeit grösser, als bei der Diffusion eines einzelnen Stoffes.

Auch bei der Dialyse von Lösungsgemischen wurde beobachtet, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des diffusibleren Stoffes mit abnehmender Concentration desselben bis zu einer gewissen Verdünnung abnahm, um dann wieder zu steigen; ich habe sowohl für die Diffusion von Salzlösungen allein, als auch für die von Salzen aus Lösungsgemischen, diese

Schwankungen graphisch darzustellen versucht und dabei Curven erhalten, die grosse Aehnlichkeit aufweisen. Fig. 8—13.

Besonderes Interesse scheinen endlich noch die Versuche zu bieten, in denen Zucker mit Gerbsäure oder Gummi diosmirte, wegen der bedeutenden Volumvergrösserung der inneren Flüssigkeit, die übrigens infolge der diesen Stoffen einzeln zukommenden grossen osmotischen Wirksamkeit nicht überraschen konnte. Eine grosse Anzahl Versuche bestätigten ausnahmslos, dass unter den von mir beobachteten Lösungsgemischen ein Gemisch von Gummi oder Gerbsäure mit Zucker die grösste osmotische Wirksamkeit besass, ein Umstand, der auf die dialytische Trennung natürlich ungünstig wirkt. Sollte Zucker von diesen Stoffen getrennt werden, so wären, wie verschiedene Versuche zeigten, für Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier etwa 12 und 24 Stunden angemessene Erneuerungstermine der äusseren Flüssigkeit.

Der Umstand, dass durch den hier gebrauchten Pergamentpapierdialysator schon früher Gerbsäure diffundirt war, mag die Ursache sein, dass in diesem Falle Pergamentpapier ausnahmsweise stärkere Osmose hervorbrachte als Goldschlägerhäutchen.

Meine mannigfachen Versuche mit Quittenschleim, als langsam diffundirendem Stoffe, ergaben keine befriedigenden Resultate, indem sich in der mit grösster Sorgfalt hergestellten Lösung gleichwohl schon nach ein paar Tagen pectöses Gerinnsel zeigte, das sie dann zu weiteren Versuchen und Messungen als unbrauchbar erscheinen liess.

Ferner modificirte ich die Versuchsanordnung einige mal derart, dass bei Gummi oder Gerbsäure im Dialysator, als äussere Flüssigkeit, statt destillirten Wassers 96proc. Alkohol verwendet wurde. In diesem trat die innere Flüssigkeit binnen 30 Stunden bei Goldschlägerhäutchen und binnen 48 Stunden bei Pergamentpapier ganz heraus, und innen bedeckte den Boden des Dialysators ein weisser, continuirlicher Niederschlag, der, um ihn zu entfernen, zuerst mit Wasser aufgelöst werden musste. Aussen befanden sich nun relativ beträchtliche Mengen von Gummi und Gerbsäure; doch sind

meine Versuche hierüber zu wenig zahlreich, und die in den einzelnen Fällen ausgetretenen Mengen zu verschieden, als dass Resultate mit Anspruch auf Zuverlässigkeit angegeben werden könnten.

Wenn ich die Hauptergebnisse meiner Arbeit nochmals kurz zusammenfasse, so ergeben sich folgende Sätze.

1. Das brauchbarste Diaphragma zur dialytischen Trennung ist Goldschlägerhäutchen. Es lässt sich mit demselben unter sonst gleichen Verhältnissen stets mindestens ein doppelt so grosser, je nach der Versuchsanordnung aber ein mehrmals grösserer Trennungseffect erzielen, als mit dem Dialysator aus Pergamentpapier, welchen Stoff es auch an Homogenität und Wasserdichte übertrifft.

2. Für Lösungsgemische, welche organische Häute angreifen würden, sind gewöhnliche Thonzellen am empfehlenswerthesten; der durch sie erzielte Trennungseffect ist jedoch 60—75 mal geringer, resp. langsamer, als der mittelst Goldschlägerhäutchens hervorgebrachte.

3. Alle Erscheinungen der Diffusion treten in gesteigertem Maasse auf, wenn die Diaphragmen zuerst evacuirt werden; jedoch ist die Volumzunahme des Lösungsgemisches im Dialysator relativ beträchtlicher, als die Zunahme der austretenden Stoffmengen, und die letztere wiederum hängt von der relativen Diffusionsgeschwindigkeit der betreffenden Stoffe ab. Je schneller ein Stoff für sich durch ein Diaphragma diffundirt, desto beträchtlicher ist die Beschleunigung, welche seine Diffusionsgeschwindigkeit durch Evacuirung dieses Diaphragmas erfährt.

4. Die Ervacuirung eines Diaphragmas muss von Zeit zu Zeit erneuert werden, am besten nach jedem Versuch.

5. Nach vorhergegangener Evacuirung findet Endosmose auch bei solchen Diaphragmen und porösen Platten statt, welche vorher eine Volumvergrösserung der inneren Flüssigkeit nicht zeigten.

6. Auch langsam diffundirende Stoffe, also die sogenannten Colloide, sind im Stande, eine bedeutende Endosmose herbeizuführen, welche bei entsprechend langer Diffusionsdauer sogar die der meisten Krystal-

loide erheblich übertrifft. Die Endosmose ist überhaupt von Austritt des in Lösung befindlichen Stoffes, der Exosmose unabhängig und weicht, wenn sich im Dialysator ein Lösungsgemisch befindet, nicht viel von jener ab, welche die gelösten Stoffe einzeln herbeiführen würden.

7. Lösungsgemische, welche zwei verschiedene Stoffe enthalten, können auf dem Dialysator um so leichter und vollständiger getrennt werden, je weiter die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten dieser Stoffe auseinander liegen; dieser Umstand und nicht die eventuelle Zugehörigkeit zu der Classe der sogenannten Krystalloide oder Colloide ist massgebend für die dialytische Trennung.

8. Eine dialytische Trennung wird um so rascher bewerkstelligt, je öfter das äussere Wasser erneuert wird; spätestens muss die Erneuerung dann geschehen, wenn die Flüssigkeit innen und aussen in Bezug auf den diffusibleren Stoff des Lösungsgemisches nahezu gleiche Concentration angenommen hat. Dieser Termin hängt ab von der angewendeten Diaphragma und der relativen Diffusionsgeschwindigkeit des diffusibleren Stoffes im Gemische. Er ist bei Goldschlägerhäutchen und NaCl z. B. sechs Stunden.

9. Mit abnehmender Concentration nimmt die relative Diffusionsgeschwindigkeit der Salze sowohl aus einfacher Lösung, als aus einem Lösungsgemische ab, aber nur bis zu einer gewissen Verdünnung, von welcher aus sie wieder ziemlich rasch steigt.

Mögen diese Versuche auf einem Gebiete, das „noch ebensoviele Räthsel als Erscheinungen darbietet,“ [1]) ein kleiner Beitrag sein zu den mannigfachen Experimenten, die schon gemacht wurden und noch zu machen sind, um unsere Kenntniss der Diffusionserscheinungen zu erweitern und zu vertiefen, bis durch das Zusammenwirken vieler auch hier endlich wissenschaftliche Klarheit und Gewissheit an die Stelle von Muthmassungen und Hypothesen tritt.

1) Vgl. Wiebel, l. c. p. 71.

Am Schlusse meiner Arbeit habe ich die angenehme Pflicht zu erfüllen, in erster Linie meinem hochverdienten, unvergesslichen Lehrer, Hrn. Prof. Dr. v. Beetz, dem ich sowohl die Anregung zu dieser Arbeit, als mannigfache Unterstützung während ihrer Ausführung verdanke, sowie auch dessen Assistenten, Hrn. Dr. Adolf Blümcke, für manch fördernde Bemerkung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Fig. 8.

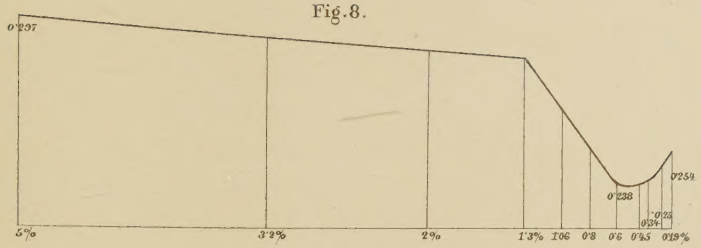

Fig 9.

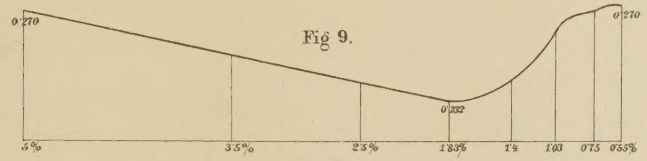

Fig. 10.

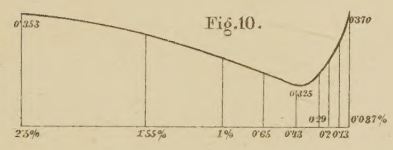

Fig. 12

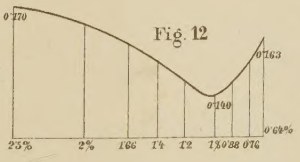

Fig 11.

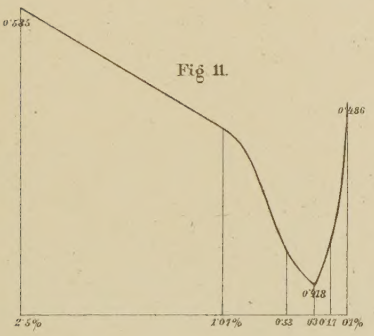
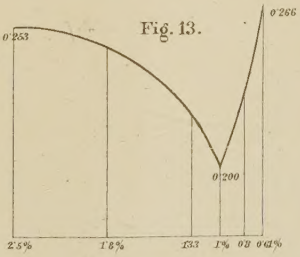
Fig. 13.